

Estudo eletroquímico da corrosão de aço revestido com a liga $\text{Al}_{90}\text{Si}_{10}$

André Raposo Bastos de Oliveira

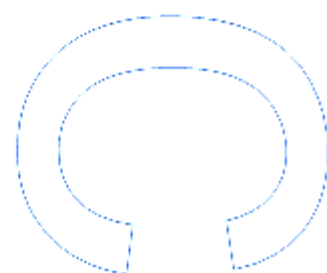
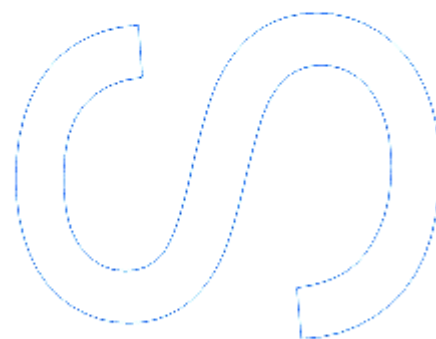
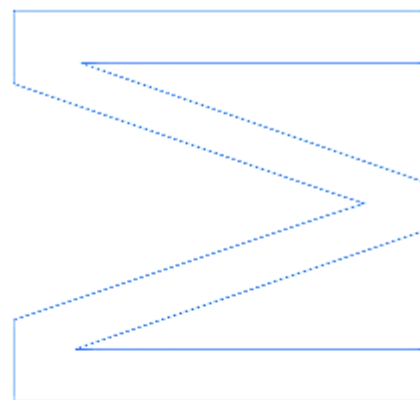
Mestrado em Química
Departamento de Química e Bioquímica
2011/2012

Coorientador

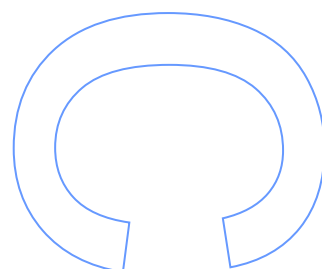
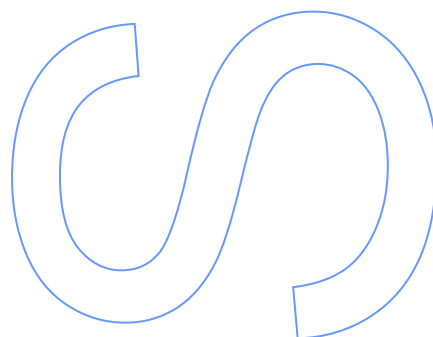
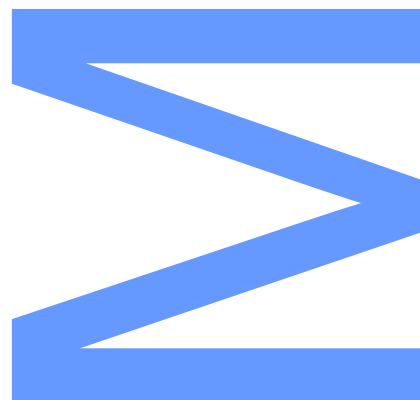
Maria João Sottomayor, Professor Auxiliar, FCUP

Coorientador

Mikhail Zheludkevich, Investigador Auxiliar, DEMaC - CICECO



Todas as correções determinadas
pelo júri, e só essas, foram efetuadas.
O Presidente do Júri,
Porto, ____/____/____



Agradecimentos

Pretendo aqui endereçar o meu agradecimento a todos os que contribuíram para a evolução e conclusão deste trabalho, nomeadamente:

À FCUP e seus professores cujas bases de conhecimento permitiram seguir em frente na exploração de mais conhecimento.

À comissão de mestrado por ter assentido a proposta deste estágio e dissertação.

À Professora Doutora Maria João Sottomayor, minha orientadora, pela inesgotável paciência e compreensão demonstrados no decorrer desta dissertação.

Ao Professor Doutor Mário Ferreira, e ao Doutor Mikhail Zheludkevich, meu orientador, pela oportunidade da realização deste estágio, mas também pela dedicação na concretização deste mesmo.

A todos os elementos do grupo de investigação, pelo carinho e amizade, mas também, pelos inúmeros momentos de aprendizagem que me proporcionaram. Em particular para Kiryl Yasakau pelo tempo disponibilizado na aprendizagem nas técnicas de AFM e SKPFM; Olga Karavai, Stanley Ofoegbu e Silvar Kallip pela amizade mas, principalmente, pela disponibilidade em assistência. Mas com especial destaque ao Doutor Alexandre Bastos, não só pelo auxílio prestado ao longo deste processo de realização da dissertação mas, principalmente, pela paciência e oportunidades de aprendizagem e esclarecimentos que sempre me proporcionou.

Expresso um profundo agradecimento à Ana, por todo o enorme apoio, paciência, carinho, dedicação e preocupação durante todo o ciclo de estudo, mas, principalmente, por me ajudar a tornar a ser uma pessoa melhor, por me mostrar que a vida é mais que trabalho e por todos os planos futuros.

Agradeço à D.^a Fátima e S.^o Teixeira pelo apoio, carinho e suporte durante a realização desta dissertação.

E por último agradeço ao meu pai pelo apoio financeiro desde ciclo de estudos.

Resumo

A elaboração deste trabalho de investigação surge no âmbito da dissertação pertencente ao Mestrado em Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, no ano letivo de 2011/2012.

O trabalho teve por objetivo o estudo do comportamento anticorrosivo do produto comercial Alusi® quando exposto à temperatura ambiente em condições de imersão ou de humidade relativa saturada ou próxima da saturação.

Alusi® é um produto comercial da empresa ArcelorMittal, desenvolvido para aplicações a alta temperatura e consiste em chapas de aço laminado a frio revestidas por uma liga de alumínio e silício (90%/10% massa/massa). A gama alargada de espessuras disponíveis, tanto do metal base (0,5 a 2 mm) como do revestimento (13 e 25 μm), permite a sua aplicação em vários sectores, desde componentes para a indústria automóvel (tubos e sistemas de exaustão, painéis de proteção térmica, entre outros) até componentes para eletrodomésticos (painéis de proteção térmica, chaminés e sistemas de exaustão, sistemas de permuta de calor, etc.). Este material apresenta elevada resistência à corrosão a 650°C, assim como alta refletividade térmica e luminosa até 450°C.

O comportamento anticorrosivo à temperatura ambiente está ainda pouco estudado, daí a necessidade do presente estudo. Este material pode sofrer corrosão localizada quando se formam filmes de condensação em zonas de corte ou em defeitos, i.e., quando o aço e o revestimento ficam diretamente em contacto com um meio eletrolítico, dando origem a corrosão galvânica. Neste trabalho estudou-se a corrosão do Alusi em NaCl 1% através da monitorização do potencial em circuito aberto (OCP), de curvas de potencial-corrente, da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e da técnica de varrimento do eletrodo vibrante (SVET). Usou-se ainda a técnica de Microscopia de Varrimento de Força Atómica por Sonda de Kelvin (SKPFM) para estudar a distribuição superficial do Potencial de Volta. O estudo eletroquímico foi acompanhado pela inspeção das amostras por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM).

Palavras-chave: Corrosão, eletroquímica, EIS, liga $\text{Al}_{90}\text{Si}_{10}$, OCP, SEM, SKPFM, SVET.

Abstract

The elaboration of the present work appeared in the frame of the dissertation for the Master in Chemistry from Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, in the year 2011/2012.

The objective was the study of the anticorrosive behavior of the commercial product Alusi® at room temperature and immersed or saturated or near saturated relative humidity conditions.

Alusi® is a commercial product from ArcelorMittal, developed for applications at high temperature and consists of cold rolled steel covered by an alloy of aluminum and silicon (90%/10% w/w). The large variety of thicknesses available, for the base metal (0,5 to 2mm) as for the coating (13 to 25µm), allows the application to various sectors, from components for the automotive industry (tubes and exhaust systems, thermal protection panels, etc.) to components for appliances (thermal protection panels, exhaust systems, heat exchangers, etc.). This material presents high resistance to corrosion at 650°C, as well as, high thermal and light reflectivity up to 450°C.

The anticorrosive behavior at room temperature is still not so well studied, this presents the need of the present study. This material may suffer localized corrosion when condensation films are formed in cut-edge or defects areas, i.e., when the steel and the coating are directly in contact with an electrolytic media, creating galvanic corrosion. In the present work the corrosion of Alusi was studied in 1% NaCl through the Open Circuit Potential monitoring (OCP), polarization curves, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET). It was also applied the Scanning Kelvin Probe Force Microscopy (SKPFM) to study the distribution of the surface Volta potential. The electrochemical study was accompanied with inspection by Scanning Electron Microscopy (SEM).

Key words: Al₉₀Si₁₀ Alloy, corrosion, electrochemistry, EIS, OCP, SEM, SKPFM, SVET.

Índice

Agradecimentos.....	I
Resumo	II
Abstract	III
Índice de figuras	VII
Índice de tabelas.....	X
Índice de abreviaturas.....	XI
Prefácio	1
1. Corrosão metálica e a liga Alusi.....	3
1.1. Corrosão.....	3
1.2. Custos da corrosão.....	4
1.3. A corrosão metálica como processo eletroquímico	5
1.4. Termodinâmica das reações de corrosão	6
1.5. Cinética de reações de corrosão	8
1.6. Tipos de corrosão	9
1.7. Métodos anticorrosivos.....	10
1.7.1. Revestimentos metálicos e proteção catódica.....	12
1.8. Alusi	13
2. Técnicas experimentais	15
2.1. Monitorização do potencial em circuito aberto	15
2.2. Voltametria de varrimento.....	15
2.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	17
2.4. Técnica de varrimento do eletrodo vibrante	21
2.5. Microscopia de Varrimento de Força Atômica por Sonda de Kelvin	22
2.6. Microscopia eletrônica de varrimento.....	24
3. Trabalho experimental	26
3.1. Reagentes	26

3.2.	Solução	26
3.3.	Materiais.....	26
3.4.	Metais.....	26
3.4.1.	Alusi e Aço	26
3.4.1.1.	Alusi	27
3.4.1.2.	Aço	27
3.4.2.	Ferro e Alumínio.....	27
3.5.	Níquel.....	28
3.6.	Equipamento	28
3.6.1.	Monitorização do potencial em circuito aberto.....	28
3.6.2.	Voltametria de varrimento linear.....	28
3.6.3.	Espectroscopia de impedância eletroquímica	29
3.6.4.	Técnica de varrimento do eléctrodo vibrante.....	29
3.6.5.	Microscopia de Varrimento de Força Atómica por Sonda de Kelvin	29
3.6.6.	Microscopia eletrónica de varrimento	29
3.7.	Procedimento experimental	30
3.7.1.	Monitorização do potencial de circuito aberto.....	30
3.7.2.	Voltametria de varrimento linear.....	31
3.7.3.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	31
3.7.4.	Técnica de varrimento do eléctrodo vibrante.....	31
3.7.5.	Microscopia de Varrimento de Força Atómica por Sonda de Kelvin	31
3.7.6.	Microscopia de varrimento de electrões.....	32
4.	Resultados e discussão	33
4.1.	Monitorização do potencial de circuito aberto	33
4.2.	Voltametria de varrimento linear	34
4.3.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	36
4.4.	Técnica de varrimento do eléctrodo vibrante	39

4.5. Microscopia eletrônica de varrimento.....	46
4.6. Microscopia de Varrimento de Força Atômica por Sonda de Kelvin	48
5. Conclusões.....	51
6. Limitações e trabalho futuro.....	52
7. Referências bibliográficas	53

Índice de figuras

Figura 1 – Ciclo da corrosão	4
Figura 2 – Exemplo do comportamento eletroquímico da corrosão de uma superfície de aço em solução aquosa.....	5
Figura 3 – Exemplo de diferenças de potencial devido a heterogeneidades à superfície ...	6
Figura 4 – Diagrama de Pourbaix para o ferro	7
Figura 5 – Mecanismo de uma reação eletroquímica.....	9
Figura 6 – Diagramas de Pourbaix do Ferro (esquerda) e Alumínio (direita) em água a 25°C ¹	11
Figura 7 – Esquema de ilustração do material de Alusi.....	13
Figura 8 – Representação esquemática do processo contínuo de imersão num banho de fusão.....	13
Figura 9 - Vista transversal da liga de Alusi	14
Figura 10 – Curva de polarização de ferro	15
Figura 11 – Exemplo das extrapolações de Tafel numa curva de polarização de ferro variando a representação gráfica: esquerda – corrosão e direita – eletroquímica	16
Figura 12 – Exemplo da interação metal solução equiparado a um circuito equivalente. .	19
Figura 13 – Exemplificação de representação Nyquist (esquerda) e Bode (direita)	20
Figura 14 – Esquema representativo da análise de SVET	21
Figura 15 – Exemplo das linhas de correntes (vermelho) e linhas equipotencial (azul) provenientes de uma amostra metálica.....	22
Figura 16 – Esquema representativa da análise topográfica da superfície por AFM (a) e esquema da análise de SKPFM (b)	24
Figura 17 – Interação entre o raio de elétrons e a superfície da amostra.....	24
Figura 18 – Exemplo de uma amostra de ferro puro	28
Figura 19 – Exemplo de uma amostra	30
Figura 20 – Resultados da monitorização de OCP	33
Figura 21 – Ramos catódicos da voltametria de varrimento.....	34
Figura 22 – Ramos anódicos da voltametria de varrimento.....	34
Figura 23 – Espetros de impedância da amostra de Alusi	36
Figura 24 – Representação esquemática dos sistemas elétricos equivalentes e modelo da superfície.	36

Figura 25 – Representação gráfica dos resultados de impedância extrapolados e simulados, R2 à esquerda; capacidade ao centro e n à direita.	37
Figura 26 - Espectros de impedância na amostra de Aço.....	38
Figura 27 – Representação esquemática do sistema elétrico equivalente e modelo da superfície.	38
Figura 28 - Representação gráfica dos resultados de impedância extrapolados e simulados, Rp à esquerda; capacidade ao centro e n à direita.	39
Figura 29 - Par mapa de densidade de corrente-foto para o aço após: a) 5 minutos e b) 1 hora de imersão.....	40
Figura 30 - Par mapa de densidade de corrente-foto para o aço após: a) 1 dia e b) 3 dias de imersão.....	40
Figura 31 - Amostra de aço após 2 semanas de imersão.	41
Figura 32 – Mapas de potencial de uma amostra de aço (esquerda) e Alusi (direita) logo após imersão	41
Figura 33 – Par mapa de densidade de corrente-foto para o Alusi após: a) 5 minutos; b) 1 hora; c) 4 horas; d) 7 horas; e) 13 horas; e f) 1 dia de imersão.	42
Figura 34 – Amostra de Alusi após 17 dias de imersão, à direita (a) ainda em solução e à esquerda (b) após limpeza do verniz	43
Figura 35 – Esquema representativo dos defeitos criados.....	43
Figura 36 – Par mapa de densidade de corrente-foto para o Alusi com defeito após imersão	44
Figura 37 – Mapas de potencial para o Alusi com defeito após: a) 3 horas; b) 6 horas; c) 12 horas; d) 18 horas; e e) 24 horas de imersão	44
Figura 38 – Representação de topo e transversal de uma secção de corte.....	45
Figura 39 - Par mapa de densidade de corrente-foto para uma secção de corte de Alusi após: a) 3 minutos imersão; b) 1 hora; c) 1 dia; d) 1 semana; e e) 1 mês de imersão	45
Figura 40 – Imagem de SEM da secção de corte anterior após 1 mês de imersão sem limpeza (esquerda) e após limpeza (direita).	46
Figura 41- Vista de topo (esquerda) e vista transversal (direita) de um esquema de uma secção de corte após um mês de imersão.....	46
Figura 42 – Imagem micrográfica de SEM da superfície de Alusi	47
Figura 43 - Imagem micrográfica de SEM da superfície de corte de Alusi	47
Figura 44 – Mapa topográfico (esquerda) e mapa de potencial de Volta (direita) do grão	48

Figura 45 – Mapa topográfico (esquerda) e mapa de potencial de Volta (direita) da matriz	49
Figura 46 – Mapas de potencial de Volta da interfase resina/revestimento (esquerda), revestimento (centro) e interfase revestimento/aço (direita)	49
Figura 47 – Mapa de potencial de Volta da interfase revestimento/aço (esquerda) e leitura dos valores de potencial correspondentes à seta (direita).	50

Índice de tabelas

Tabela 1 – Componentes de um sistema elétrico equivalente.	18
Tabela 2 – Aplicação das leis de Kirchoff.....	20
Tabela 3 – Tabela de reagentes	26
Tabela 4 – Tabela de materiais.....	26
Tabela 5 – Tabela com informação de OCP e extrapolação de Tafel	35

Índice de abreviaturas

- AC – Corrente Alternada (Alternating Current)
- AFM – Microscopia de força atômica (Atomic Force Microscopy)
- CPE – Elemento de fase constante (Constant Phase Element)
- DC – Corrente Direta (Direct current)
- EDS – Espetroscopia de dispersão de raios-X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)
- EFC – Federação Europeia de Corrosão (European Federation of Corrosion)
- EIS – Espetroscopia de impedância eletroquímica (Electrochemical Impedance Spectroscopy)
- IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry
- KP – Sonda de Kelvin (Kelvin Probe)
- NACE – National Association of Corrosion Engineers
- OCP – Potencial de circuito aberto (Open Circuit Potential)
- SCE – Eléctrodo saturado de calomelanos (Saturated Calomel Electrode)
- SHE – Eléctrodo padrão de hidrogénio (Standard Hydrogen Electrode)
- SEM – Microscopia eletrónica de varrimento (Scanning Electron Microscopy)
- SKP – Varrimento de sonda de Kelvin (Scanning Kelvin Probe)
- SKPFM – Microscopia de varrimento de força atômica por sonda de kelvin (Scanning Kelvin Probe Force Microscopy)
- SVET – Técnica de varrimento do eléctrodo vibrante (Scanning Vibrating Electrode Technique)

Prefácio

A corrosão é um fenómeno natural que afeta todos os materiais, particularmente os metálicos, e corresponde a uma das principais fontes de perdas económicas.

Devido às suas propriedades mecânicas, baixo preço e disponibilidade, o aço é um dos materiais mais utilizados, estando presente em praticamente todas as áreas e setores da atividade humana. A sua principal desvantagem é a grande suscetibilidade à corrosão. Existe uma variedade de métodos anticorrosivos para os diferentes tipos de metais, ambientes e aplicações sendo o mais comum o uso de revestimentos.

Entre as inúmeras formas de proteção desde material, o revestimento deste por uma camada protetora é a forma mais recorrente. Entre as várias formas de prevenção de corrosão estão incluídos o revestimento de materiais por camadas protetoras, que fazem a separação do material a proteger com o meio, de forma a prevenir a sua deterioração.

De entre os inúmeros produtos comerciais de aço revestido, encontra-se o Alusi®, um produto da empresa ArcelorMittal, desenvolvido para aplicações a alta temperatura e consiste em chapas de aço laminado a frio revestidas por uma liga de alumínio e silício (90%/10% massa/massa). A gama alargada de espessuras disponíveis, tanto do metal base (0,5 a 2 mm) como do revestimento (13 e 25 micrómetros), permite a sua aplicação em vários sectores, desde componentes para a indústria automóvel (tubos e sistemas de exaustão, tanques de combustível, painéis de proteção) até componentes para eletrodomésticos (painéis de proteção, chaminés e sistemas de exaustão, sistemas de permuta de calor, etc.). Este material apresenta elevada resistência à corrosão a 650°C, assim como alta refletividade térmica e luminosa até 450°C.

O comportamento anticorrosivo à temperatura ambiente está ainda pouco estudado, daí a necessidade do presente estudo. Este material pode sofrer corrosão localizada quando se formam filmes de condensação em zonas de corte ou em defeitos, i.e., quando o aço e o revestimento ficam diretamente em contacto com um meio eletrolítico, dando origem a corrosão galvânica.

O trabalho teve por objetivo o estudo do comportamento anticorrosivo do produto comercial Alusi® quando exposto à temperatura ambiente em condições de imersão ou de humidade relativa saturada ou próxima da saturação.

Neste trabalho estudou-se a corrosão do Alusi em NaCl 1% através da monitorização do potencial em circuito aberto (OCP), de curvas de potencial-corrente, da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e da técnica de varrimento do elétrodo

vibrante (SVET). Usou-se ainda a técnica de Microscopia de Varrimento de Força Atómica por Sonda de Kelvin (SKPFM) para estudar a distribuição superficial do Potencial de Volta. O estudo eletroquímico foi acompanhado pela inspeção das amostras por Microscopia Electrónica de Varrimento.

A presente dissertação começa por um enquadramento teórico do tema em estudo. No primeiro capítulo introduz-se o material Alusi® e apresenta-se uma breve introdução ao fenómeno da corrosão metálica. No segundo capítulo expõem-se alguns conceitos teóricos das técnicas experimentais utilizadas. O trabalho realizado é apresentado nos dois capítulos seguintes. Primeiro com a descrição do procedimento experimental no Capítulo 3 seguido da apresentação e discussão dos resultados experimentais no Capítulo 4. No Capítulo 5 apresentam-se as conclusões principais deste trabalho. Termina-se com a apresentação das limitações e problemas encontrados assim como de sugestões para trabalho futuro.

1. Corrosão metálica ^[1-7] e a liga Alusi

1.1. Corrosão

A noção de corrosão surgiu com o início da metalurgia, ou seja, extração de minério e o seu processamento para obter os metais. Desta forma, este fenómeno estava unicamente associado a metais, nomeadamente ao ferro durante a era romana, tal como pode ser confirmado com a redação “*Ferrum Corruptar*” escrita pelo filósofo romano Plínio o Velho (23-79 A.C.).

Atualmente existem varias definições de corrosão:

- Segundo a IUPAC: “*Corrosion is an irreversible interfacial reaction of a material (metal, ceramic, polymer) with its environment which results in consumption of the material or in dissolution into the material of a component of the environment. Often, but not necessarily, corrosion results in effects detrimental to the usage of the material considered. Exclusively physical or mechanical processes such as melting or evaporation, abrasion or mechanical fracture are not included in the term corrosion*”.^[8]
- Segundo a Federação Europeia de Corrosão (EFC): “*corrosion processes may be considered as reactions of metals with species in the environment to form chemical compounds*”.^[9]
- Segundo a NACE International: “*Corrosion is a naturally occurring phenomenon commonly defined as the deterioration of a substance (usually a metal) or its properties because of a reaction with its environment*”.^[10]

De salientar que quando se fala de corrosão ao longo deste trabalho, refere-se à corrosão metálica. A corrosão metálica corresponde a um fenómeno natural que contraria a influência do homem na natureza. Esta influência é induzida pela transformação dos minérios metálicos em metais, ou seja, a metalurgia. Uma vez que os minérios metálicos representam as formas mais estáveis das espécies metálicas, e o metal constitui uma forma meta-estável, é necessário adicionar energia para proceder a esta transformação. Desta forma, esta energia passa a ficar armazenada no metal e representa a força motriz da corrosão, uma vez que esta procede à libertação desta energia. Desta forma cria-se o ciclo da corrosão ilustrado na figura 1 para o caso particular do ferro. O minério de ferro (hematite) é processado através da adição de energia para obter o ferro, este é utilizado em

variadas aplicações e corrói-se, havendo libertação de energia através da estabilização de cargas, finalizando assim o ciclo.

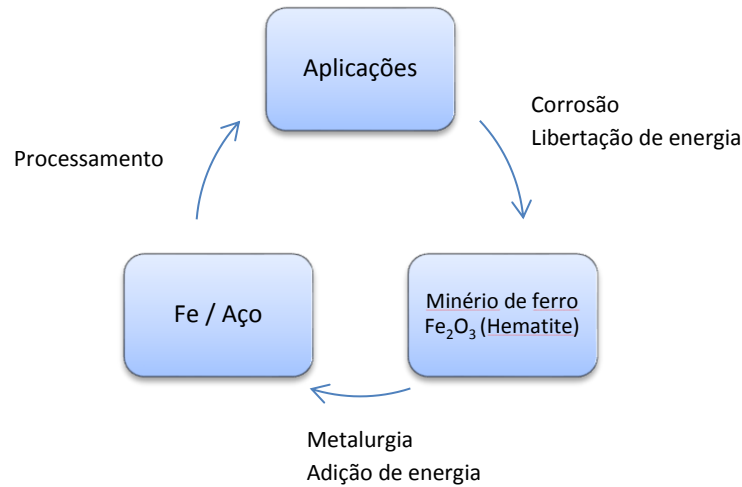


Figura 1 – Ciclo da corrosão

1.2. Custos da corrosão

A corrosão dos materiais apresenta-se como sendo uma das principais causas de perdas económicos. Não é possível eliminar a corrosão, mas é possível controlá-la, abrandá-la e inibi-la temporariamente. Desta forma, torna-se necessário compreender os custos causados pela corrosão. Estes custos apresentam-se divididos em dois grupos: os custos diretos e os indiretos. Os custos diretos relacionam-se com os gastos da substituição do material danificado, com a aplicação e manutenção das medidas anticorrosivas e com o estudo e otimização das medidas anticorrosivas. Por outro lado, os custos indiretos correspondem a custos associados a quebras de produção causadas devido ao encerramento para a manutenção ou substituição de equipamento, custos associados a perdas de produto por fugas ou contaminações causadas pela corrosão de tanques e tubagens e custos devido a perdas de eficiência (camadas de óxido em permutadores de calor). Os custos supracitados consagram unicamente os custos do ponto de vista económico, porém, por vezes os custos da corrosão podem apresentar consequências mais gravosas como custos associados a danos materiais que conduzam à perda de vidas humanas ou feridos.

1.3. A corrosão metálica como processo eletroquímico ^[11]

Uma célula eletroquímica é composta por duas semi-células, que por sua vez são compostas por um eléctrodo e um eletrólito. Uma célula eletroquímica corresponde a uma reação de oxidação-redução, onde uma das semi-células corresponde à reação de oxidação e a outra semi-célula corresponde à reação de redução. Ambas as semi-células devem estar ligadas por um percurso eletricamente condutor e por um percurso ionicamente condutor (como um eletrólito). Uma célula de corrosão é uma célula galvânica, ou seja, é uma célula eletroquímica espontânea, onde as duas semi-reações acontecem à superfície do mesmo metal.

A título de exemplo vai-se utilizar o caso de uma superfície de aço a corroer em solução aquosa de pH neutro (figura 2). A semi-reação anódica da célula eletroquímica corresponde à reação de oxidação do ferro. A semi-reação catódica normalmente corresponde à redução do oxigénio dissolvido. Os iões Fe^{2+} não são estáveis neste pH, e vão reagir para originar uma forma mais estável de hidróxido.

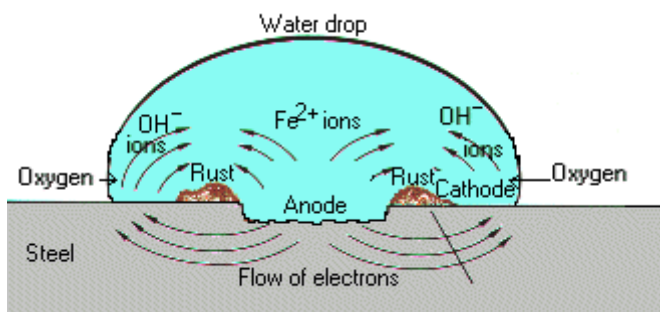


Figura 2 – Exemplo do comportamento eletroquímico da corrosão de uma superfície de aço em solução aquosa. ^[12]

Semi-reação anódica: $Fe\ s \rightarrow Fe^{2+}\ aq + 2e^{-}$

Semi-reação catódica: $O_2\ aq + 2H_2O\ l + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}\ aq$

Reação global: $Fe\ s + \frac{1}{2} O_2\ aq + H_2O\ l \rightarrow Fe(OH)_2\ aq$

As reações de oxidação e de redução podem ocorrer no mesmo metal e na mesma superfície, mesmo para metais puros. Isto acontece devido a heterogeneidades superficiais como limites de grão, bordas, deslocamentos, impurezas e outros defeitos, que criam zonas na superfície com potenciais diferentes (figura 3). Esta diferença de potencial é responsável pela criação de ânodos e cátodos. A ligação elétrica entre os eléctrodos (cátodo e ânodo) é realizada pelo metal, sendo a água responsável pela condução iónica (figura 2).

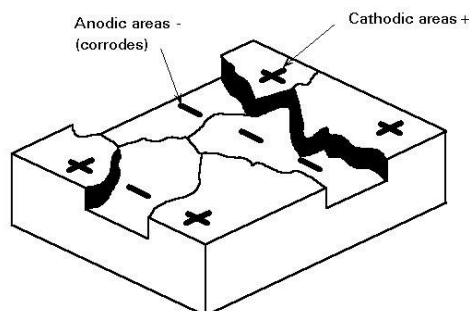


Figura 3 – Exemplo de diferenças de potencial devido a heterogeneidades à superfície ^[11]

1.4. Termodinâmica das reações de corrosão ^[7]

A termodinâmica de qualquer reação química é determinada pela energia livre de Gibbs, em condições de temperatura e pressão constantes. Deste modo a variação energia livre de Gibbs será igual a zero quando em equilíbrio. A equação 1 permite seguir a variação da energia livre de Gibbs do sistema à medida que o sistema reage, ou seja, na passagem de um estado para outro

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

onde, $\Delta G \frac{kJ}{mol}$ corresponde à energia livre de Gibbs, $\Delta H \frac{kJ}{mol}$ corresponde à entalpia do sistema, $\Delta S \frac{kJ}{mol K}$ corresponde à entropia e T (K) corresponde à temperatura absoluta. A variação da energia de Gibbs (ΔG) numa célula eletroquímica é:

$$\Delta G = -nF\Delta E \quad (2)$$

onde n é o número de eletrões transferidos na reação e F é a constante de Faraday que exprime o montante de coulombs por cada mol de eletrões ($F = 96485 \text{ C/mol}$).

Paralelamente a Energia livre de Gibbs também pode ser associada ao quociente de reação (Q)

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln Q \quad (3)$$

$$Q = \frac{\prod_i a_i^{P_i}}{\prod_j a_j^{R_i}} \quad (4)$$

onde ΔG^0 corresponde Energia livre de Gibbs padrão, a_i e a_j correspondem às atividades dos produtos e reagentes da reação e P_i e R_j correspondem aos coeficientes estequiométricos. A energia livre de Gibbs padrão relaciona-se, tal como na equação 2, com a diferença de potencial padrão através duma célula eletroquímica.

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (5)$$

Desta forma a equação 3 pode ser combinada com a equação 5 para obter a equação 6 que é conhecida como a equação Nernst.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (6)$$

Os diagramas E-pH são normalmente conhecidos como diagramas de Pourbaix e resultam da elaboração da equação de Nernst para uma espécie em solução, através da representação do potencial em função do pH, como pode ser visto na figura 4.

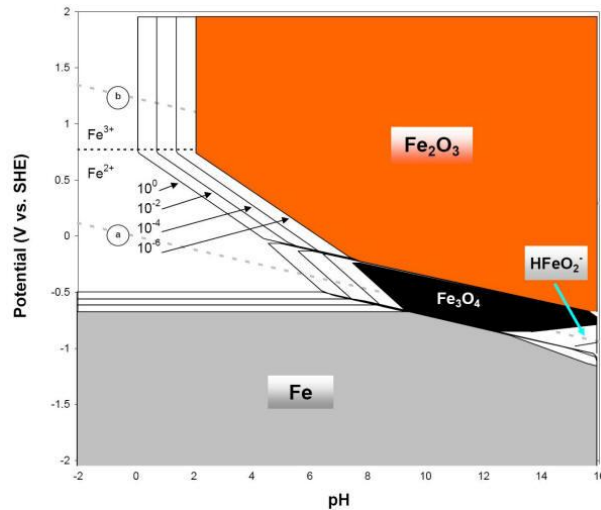


Figura 4 – Diagrama de Pourbaix para o ferro^[12]

O diagrama de Pourbaix é uma representação gráfica das diferentes fases em equilíbrio num sistema eletroquímico. No exemplo da figura 4, as linhas representam as fronteiras entre as áreas de estabilidade das várias espécies de ferro. Desta forma, observa-se que para potenciais mais positivos do que -0.6 V e valores de pH abaixo de 9, os íões de Fe^{2+} correspondem à espécie mais estável. Assim, o ferro metálico vai-se corroer nestas condições. Analogamente, para potenciais mais negativos do que -0.6 V e valores de pH abaixo de 9, a forma mais estável é o ferro metálico. Neste caso, não ocorre corrosão, pois o ferro é termodinamicamente estável.

1.5. Cinética de reações de corrosão^[13]

A equação Nernst e os diagramas de Pourbaix apenas se referem à tendência de um processo ocorrer, sem fornecer informação sobre a velocidade ou mecanismo do processo. Contudo a ocorrência de corrosão depende também da cinética de reação. Existem diferentes metodologias e formas de avaliar a corrosão, entre as quais estão os métodos de avaliação de perda ou ganhos de massa, avaliação da espessura e técnicas eletroquímicas. Destes métodos, os baseados em medições eletroquímicas permitem determinar a velocidade da corrosão através da corrente de corrosão e obter informação do mecanismo de reação de corrosão.

A polarização de um metal é necessária para impor um fluxo de corrente a fluir por um circuito externo permitindo medir as reações eletroquímicas. O sobrepotencial (η) relaciona-se com a diferença entre o potencial de equilíbrio da reação e o potencial resultante no elétrodo. Há contribuições diferentes como descrito na equação 7.

$$\eta_{total} = \eta_{activação} + \eta_{concentração} + \eta_{queda\ ohmica} \quad (7)$$

O $\eta_{ativação}$ corresponde à cinética de transferência de carga e é o componente principal quando pequenas voltagens são aplicadas. O $\eta_{concentração}$ é uma função que compreende as limitações de transporte de massa. O $\eta_{queda\ ohmica}$ corresponde à resistência eletrolítica da solução que separa as semi-reações catódicas e anódica.

O mecanismo de uma reação eletroquímica, esquematizado na figura 5, envolve os seguintes passos:

1. Transporte de massa (do seio da solução para a superfície do elétrodo).
2. Transferência de carga à superfície do elétrodo.
3. Reações químicas precedentes ou após à transferência de carga (protonação, dimerização ou decomposição catalítica).
4. Reações à superfície do elétrodo (adsorção, desadsorção ou cristalização).

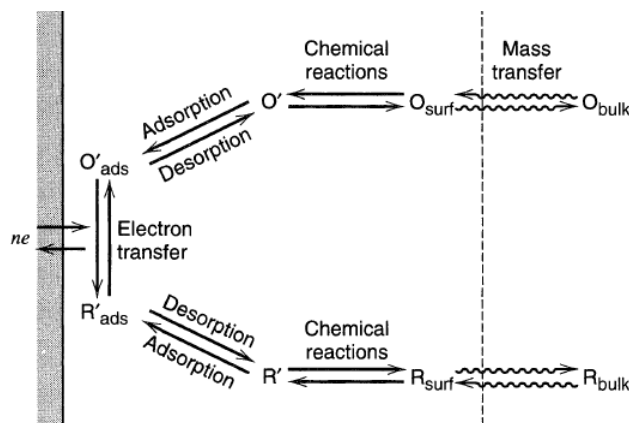


Figura 5 – Representação esquemática do mecanismo de uma reação eletroquímica^[13]

A cinética do processo de transferência de carga pode ser descrita pela equação de Butler-Volmer:

$$j = j_0 \frac{\alpha_a n F \eta}{RT} - j_0 \frac{-\alpha_c n F \eta}{RT} \quad (8)$$

onde j é a densidade corrente, j_0 a densidade corrente de troca (em corrosão corresponde à corrente de corrosão), α_a o coeficiente anódico de transferência de carga e α_c coeficiente catódico de transferência de carga.

Esta equação pode ser usada para determinar a corrente de corrosão através de técnicas eletroquímicas.

1.6. Tipos de corrosão

É importante entender o tipo de corrosão porque a prevenção da corrosão é dependente de cada tipo. Deste modo e tendo em conta a forma do ataque da corrosão é possível destacar oito tipos principais: corrosão uniforme; corrosão galvânica; corrosão intersticial (fendas); por picada; corrosão intergranular; dissolução seletiva; corrosão por erosão e combinação de ação de corrosão com solicitação mecânica.

A corrosão uniforme é caracterizada por criar uma corrosão generalizada. Os exemplos mais comuns são: oxidação e escurecimento da superfície; dissolução ativa em ácidos; oxidação anódica e passivação; polimento químico e eletroquímico; e certos tipos de corrosão atmosférica e imersa.

A corrosão galvânica é caracterizada por ser causada pela união de metais de potenciais diferentes. Quando estes metais estão em contacto e em solução a diferença de

potencial origina a criação de um ânodo e de um cátodo. A proteção catódica resulta da aplicação deste princípio. Um exemplo muito comum é a aplicação de blocos de zinco em barcos de ferro, desta forma o zinco corrói e o ferro fica protegido.

A corrosão intersticial (fendas) é caracterizada por ser uma corrosão localizada e ocorre onde existe a sobreposição dos materiais, como fendas. Este tipo de ataque é geralmente associado a pequenos volumes de solução estagnada entre os materiais criando uma zona de ataque altamente localizado devido a haver uma zona anódica sem oxigénio que conduz a uma diminuição do pH local e induz um meio ainda mais corrosivo.

A corrosão por picada caracteriza-se por ser altamente localizada, onde as zonas de ataque resultam em pequenos buracos que podem chegar até ao metal e induzir perfuração do material. Normalmente acontece em metais passivos na presença de iões específicos (normalmente Cl^-), como por exemplo aços inoxidáveis, ligas de alumínio.

A corrosão intergranular caracteriza-se por induzir um ataque preferencial nos contornos dos grãos em vez de um ataque generalizado de um material, desta forma, a corrosão em torno dos grãos cria grânulos no material. Um dos casos mais comuns é a corrosão junto aos cordões de soldadura de alguns aços inoxidáveis.

A dissolução seletiva acontece normalmente em ligas onde um dos elementos é seletivamente removido, normalmente o mais reativo. Os exemplos mais comuns são a deszincificação, desaluminação ou grafitação.

A corrosão por erosão corresponde ao crescimento da deterioração do material a desgaste ou abrasão mecânica na superfície metálica ao mesmo tempo que está a acontecer o ataque de corrosão. As exemplos mais comum são a corrosão por erosão, corrosão por fricção e cavitação.

A combinação de ação de corrosão com solicitação mecânica corresponde, tal como o nome sugere, ao ataque localizado ou fratura causada pela ação sinérgica de um fator mecânico e corrosão. As formas mais comuns são corrosão sobre tensão, corrosão com fadiga e fragilização de hidrogénio.

1.7. Métodos anticorrosivos

A maior parte dos métodos protetores estão diretamente relacionados com a definição da corrosão, uma vez que se pode controlar o tipo de material, o ambiente, ou modificar o modo de interação material-ambiente.

Relativamente à componente do material, a escolha do próprio metal será o primeiro passo na gestão da prevenção de corrosão. Dependendo do ambiente, metais diferentes vão corroer de forma mais rápida ou lenta: a relação da termodinâmica de corrosão entre o metal e pH pode ser claramente traçada em diagramas de Pourbaix.

Na figura 6 podemos observar que o ferro oxida a pH 7 e apresenta um potencial superficial acima de -0.7 V (vs. SHE). O hidróxido formado aquando a oxidação do ferro é solúvel em água, o que favorece a corrosão do ferro. Contudo, no caso do alumínio, os produtos formados são insolúveis, o que cria na superfície uma camada de passivação, protegendo-a da corrosão.

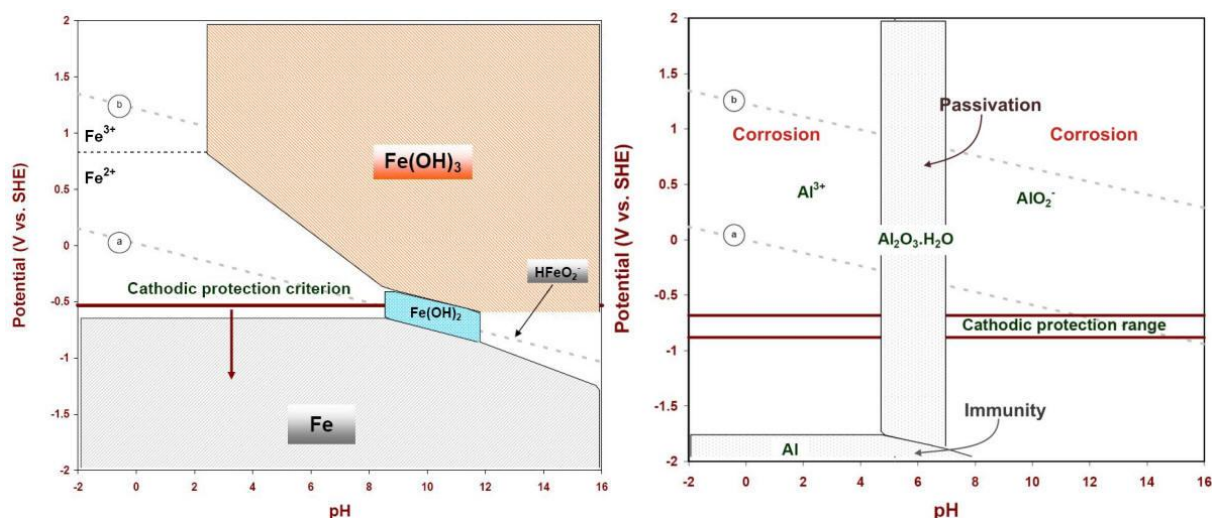


Figura 6 – Diagramas de Pourbaix do Ferro (esquerda) e Alumínio (direita) em água a 25°C ^[12]

Relativamente à componente do ambiente é possível introduzir compostos de forma a criar condições favoráveis à prevenção da corrosão, como por exemplo, a adição de inibidores num sistema de refrigeração a água, modificando o pH ou retirando o oxigénio para obter um ambiente menos corrosivo. A modificação do pH pode causar um decrescimento da solubilidade dos produtos de corrosão que desta forma acabam por formar um filme protetor à superfície.

Por último, relativamente à interação material-ambiente, é possível diminuir o processo de corrosão introduzindo uma barreira na interface material-ambiente. O revestimento de um metal por uma camada orgânica (tintas), inorgânica ou metálica, é um modo muito comum de obter esta separação.

1.7.1. Revestimentos metálicos e proteção catódica

Muitas técnicas diferentes existem para proteger o aço da corrosão. Um dos métodos mais comuns é cobrir a superfície de aço com uma camada rica em zinco através de um processo de eletrodeposição chamado galvanização. Este revestimento metálico protege o aço tendo em conta dois princípios de aplicação:

- 1) A camada atua como uma barreira para prevenir o contato direto entre a superfície de aço e um ambiente agressivo, retirando assim um dos componentes necessários para o processo de corrosão ocorrer.
- 2) A camada de zinco oferece proteção catódica, ou seja, quando o revestimento é danificado, expondo o aço subjacente, a camada de zinco fica ânodo e é oxidada, prevenindo desta forma a oxidação do ferro, que atua como cátodo. A qualidade e a duração da proteção dependem da espessura da camada de zinco. Desde modo o zinco é consumido durante este processo de proteção sacrificial.

A proteção catódica pode ser realizada ligando um metal com um potencial bastante negativo (proteção catódica galvânica) ao metal que precisa de proteção. Como no caso dos blocos sacrificiais de zinco nos barcos. As séries galvânicas determinam a nobreza dos metais e podem ser usadas para selecionar o metal que melhor comportamento de ânodo apresenta para proteger um metal específico.

Os princípios da proteção catódica são explicados usando os diagramas de Tafel das reações de oxidação de zinco e ferro em ambiente aquoso. A velocidade de corrosão deste ferro revestido fica mais baixa em comparação com o ferro não coberto. Isto acontece porque o sobrepotencial catódico aumenta e a densidade de corrente da reação de redução de oxigénio dissolvido é mais baixa no zinco que no ferro. Quando só uma pequena parte de ferro é exposta ao ambiente (devido a um defeito no revestimento de zinco), o seu potencial de eletrodo iguala o potencial de corrosão do zinco. Consequentemente a corrente de corrosão do revestimento de zinco reduz significativamente comparando com o ferro não coberto, mesmo se pequenas partes da superfície de ferro forem expostas devido a um defeito.

1.8. Alusi^[14-15]

Este material, um produto comercial da empresa ArcelorMittal, é composto por uma chapa de aço laminado a frio com 0,5 a 2 mm de espessura, revestido de ambos os lados por uma liga de alumínio e silício (90%/10% massa/massa), como pode ser visto na figura 7.

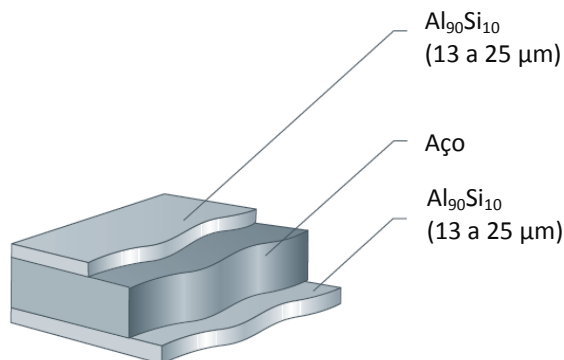


Figura 7 – Esquema de ilustração do material de Alusi.

Este material é produzido através de um processo contínuo de imersão num banho da liga em fusão, que corresponde a fazer a molhagem rápida da chapa de aço num banho de fusão de alumínio e silício que se encontram a temperaturas na ordem 800°C. Quanto mais demorada for a imersão mais espesso será o revestimento. Para controlar a espessura do revestimento utilizam-se facas de ar, isto é pistolas de ar comprimido de alta pressão (figura 8). O processo é feito em contínuo com banda de aço que pode ser de vários Km sendo enrolada no final, antes da utilização final.

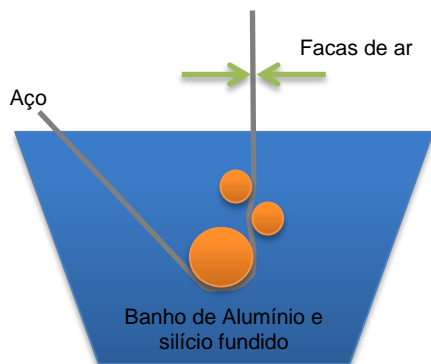


Figura 8 – Representação esquemática do processo contínuo de imersão num banho de fusão.

A figura 9 mostra em detalhe a interfase aço-camada protetora, composta por uma matriz de alumínio e silício, presentes na matriz podem observar-se umas “agulhas” de ferro, alumínio e silício e por último consegue-se observar uma camada presente entre a matriz da liga e o aço composta por espécies de alumínio e ferro (FeAl_3 e Fe_2Al_5).

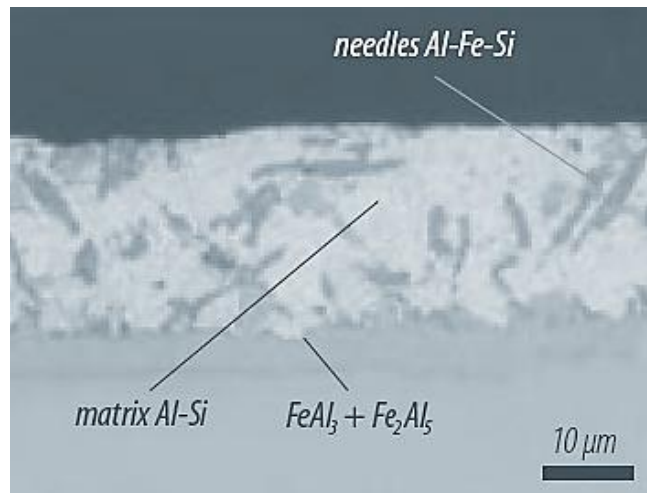


Figura 9 - Vista transversal da liga de Alusi

O Alusi apresenta elevada resistência à oxidação a altas temperaturas. A presença de silício neste material permite a sua exposição até 650°C sem escamar. Possui refletividade térmica e luminosa da superfície a 80% quando exposto a temperaturas de 450°C e não apresenta perigo para a saúde. Tendo em vista estas características, este produto possui uma eficaz aplicabilidade em diversos contextos: na indústria automóvel (sistemas de exaustão, escudo térmico, painéis de óleo, entre outros), na indústria em geral (Equipamentos térmicos, caldeiras, fornos e fornalhas industriais, entre outros), na construção (portas corta fogos) e em aplicações domésticas (Fornos, torradeiras, fritadeiras, entre outros).

2. Técnicas experimentais

2.1. Monitorização do potencial em circuito aberto ^[16]

A monitorização do potencial em circuito aberto, também conhecida como Open Circuit Potential (OCP) é o teste mais simples que se pode realizar num sistema eletroquímico. Ao longo deste trabalho vai-se utilizar a abreviatura de OCP para maior facilidade de reconhecimento da técnica. Esta técnica permite medir o potencial de equilíbrio do sistema, que corresponde ao potencial de corrosão. Mede a variação de potencial no tempo sem que seja imposto no sistema a passagem de corrente. Desta forma, permite obter a informação do potencial de corrosão e quanto tempo é necessário para este estabilizar. Esta técnica apenas necessita de uma célula de dois eléctrodos, um sendo a amostra e outro um eléctrodo de referência ligados a um voltímetro de elevada impedância. Contudo no caso deste trabalho foi utilizado um sistema de três eléctrodos, possuindo também um contra-eléctrodo.

2.2. Voltametria de varrimento ^[5,13,16]

Voltametria é o nome genérico das técnicas eletroquímicas baseadas em medições de corrente em função da voltagem aplicada. A informação eletroquímica é representada em curvas de polarização, sendo que esta é traçada através da corrente em função do potencial aplicado. O potencial é aplicado entre o eléctrodo de trabalho e o de referência variando o potencial linearmente no tempo. Desta forma realiza-se uma voltametria de varrimento linear. A figura 10 mostra uma curva de polarização típica.

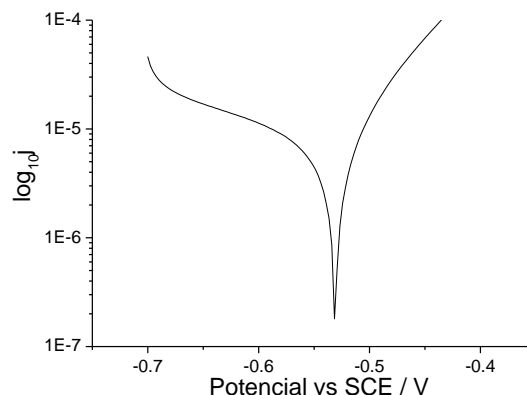


Figura 10 – Curva de polarização de ferro

Segundo a equação de Tafel é possível calcular o coeficiente de transferência de carga a partir do declive. Para este fim vai realizar-se um ajuste linear em cada ramo, no ramo catódico e anódico, de forma a obter o valor correspondente ao declive.

$$\eta = \alpha + \beta \log i \quad (9)$$

$$\text{Ramo anódico } \beta = \beta_a = \frac{2,3RT}{\alpha_a nF} \quad (10)$$

$$\text{Ramo catódico } \beta = -\beta_c = -\frac{2,3RT}{\alpha_c nF} \quad (11)$$

Esta equação deriva da equação de Butler-Volmer (8). O termo catódico na equação é insignificante para sobrepotenciais positivos elevados. A lei de Tafel para a reação anódica diz que esta é obtida quando a parte catódica for igual a zero. A mesma derivação pode ser feita para a parte catódica com sobrepotenciais bastante negativos.

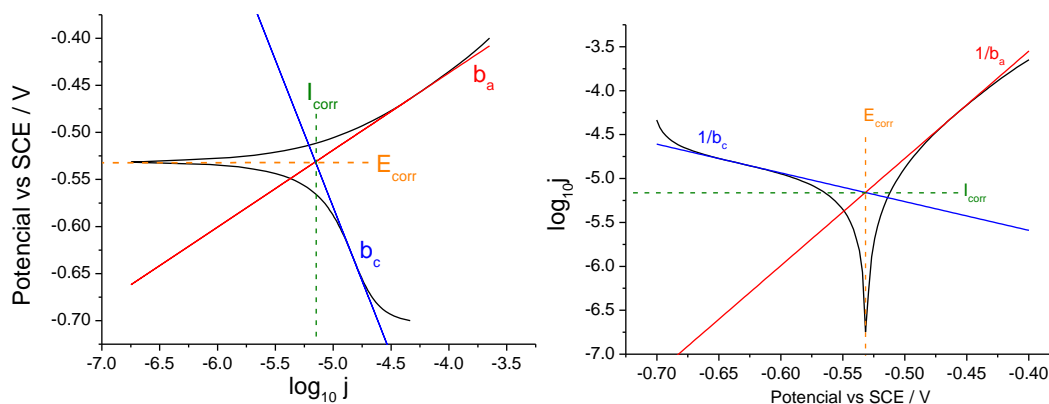


Figura 11 – Exemplo das extrapolações de Tafel numa curva de polarização de ferro variando a representação gráfica: esquerda – corrosão e direita – eletroquímica.

Como podemos ver na figura 11 as extrapolações de Tafel estão dependentes da representação gráfica. Normalmente, em corrosão representa-se o potencial em função do logaritmo da densidade de corrente, sendo que desta forma os declives das retas correspondem diretamente aos β . No caso da representação em eletroquímica, logaritmo da densidade de corrente em função do potencial corresponde ao inverso dos β . Este pormenor está representado na figura 11. Independentemente da representação a interceção das linhas de Tafel anódicas e catódicas correspondem ao logaritmo da densidade de corrente de corrosão e ao potencial de corrosão. As leis Tafel próximas do potencial de corrosão (tipicamente menos de 60 mV) não são válidas, uma vez que existe influência das reações catódicas e anódicas e a sua contribuição não pode ser negligenciada. Outra aproximação é usar a equação de Butler-Volmer para pequenos sobrepotenciais. Neste caso nenhum termo é insignificante e a equação pode ser reescrita usando os coeficientes de Tafel.

$$i = i_{corr} \frac{2.3\eta}{\beta_a} - i_{corr} \frac{-2.3\eta}{\beta_c} = i_{corr} \left(1 \frac{2.3\eta}{\beta_a} - 1 \frac{-2.3\eta}{\beta_c} \right) \quad (12)$$

Uma pequena variação no potencial ($\eta=\Delta E$) induz uma corrente (Δi) e uma aproximação de $\exp(x) = 1+x$ pode ser usada no caso de sobrepotenciais muito pequenos. Depois de usar esta aproximação obtém-se a relação de Stern-Geary (equação 13 ou 14).

$$i_{corr} = \frac{1}{2.3} \frac{\beta_a \times \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \frac{\Delta i}{\Delta E} \quad (13)$$

ou

$$i_{corr} = \frac{1}{2.3} \frac{\beta_a \times \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \frac{1}{R} \quad (14)$$

onde β_a e β_c são as constantes de Tafel para as reações anódicas e catódicas e R corresponde à resistência polarização, ou seja, corresponde à razão da diferença de potencial por corrente aplicada.

2.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica [5,16,17,18]

A espectroscopia de impedância eletroquímica, também conhecida como Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), consiste na imposição de pequenas perturbações (5 mV - 20 mV) de voltagem de AC num intervalo de frequências (10 mHz - 100 kHz) no sistema, medindo a sua corrente de resposta como uma função da frequência e calculando a evolução de frequência da impedância. Assim sendo, a impedância (Z) corresponde a:

$$Z(\omega) = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} \quad (15)$$

onde E_0 corresponde à amplitude do sinal, ω à frequência angular ($\omega=2\pi f$, onde f é a frequência em Hz), t ao tempo, I_0 corresponde à resposta do sistema e ϕ corresponde ao ângulo de fase. Com a relação de Euler (16)

$$e^{j\phi} = \cos\phi + j\sin\phi \quad (16)$$

Pode-se obter

$$Z(\omega) = \frac{E_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{j\omega t + \phi}} \quad (17)$$

Assim pode-se exprimir a impedância como um número complexo,

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (18)$$

onde $Z'(\omega)$ corresponde à parte real da impedância e $Z''(\omega)$ à parte imaginária, sendo que

$$Z'(\omega) = |Z| \cos\phi \quad (19)$$

$$Z''(\omega) = |Z| \sin\phi \quad (20)$$

onde $|Z|$ corresponde ao módulo da impedância e ϕ ao ângulo de fase.

$$|Z| = \sqrt{Z'{}^2 + Z''{}^2} \quad (21)$$





$$\theta = \arctan \frac{Z''}{Z'} \quad (22)$$

Além da impedância também existem outras grandezas que podem ser medidas, como por exemplo, a admitância (Y) que é o inverso da impedância.

$$Y(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)} \quad (23)$$

A impedância permite obter informação sobre processos eletroquímicos que ocorrem no sistema, pois estes podem ter constantes de relaxamento diferentes, fazendo com que apareçam em zonas com frequência diferentes. Contudo, antes de perceber como é que a impedância permite obter esta informação é necessário conhecer os componentes de um sistema elétrico equivalente utilizados neste trabalho. Estes componentes estão presentes na tabela 1.

Tabela 1 – Componentes de um sistema elétrico equivalente.

Elemento	Símbolo	Equação de impedância
Resistência (R)		R
Condensador (C)		$\frac{1}{j\omega C}$
Warburg		$Z_w = \sigma \omega^{-\frac{1}{2}} - j\sigma \omega^{-\frac{1}{2}}$
Elemento de fase constante (CPE)		$\frac{1}{Y_0(j\omega)^n}$

O elemento Warburg normalmente é utilizado para descrever a resposta do sistema tendo em conta o transporte de massa, onde σ corresponde ao coeficiente de Warburg.

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2} \frac{1}{C_{ox} D_{ox}^{\frac{1}{2}}} + \frac{1}{C_{red} D_{red}^{\frac{1}{2}}} \quad (24)$$

onde R é constante dos gases ideais, T a temperatura absoluta, n o número de moles, F a constante de Faraday, C_{ox} e C_{red} são as concentrações das espécies oxidadas e reduzidas e D_{ox} e D_{red} os seus coeficientes de difusão.

O elemento de fase constante tem sido utilizado nas simulações em vez dos condensadores, com o propósito de solucionar problemas causados pelos condensadores.

O valor de n corresponde a um parâmetro empírico sem suporte teórico. Contudo, permite obter melhores resultados de simulação. Este facto acontece quando: $n=0$ o CPE comporta-se como uma resistência; $n=1$ como um condensador; e $n=0.5$ como Warburg. Seguindo um exemplo descrito na literatura^[19], o elemento de fase constante será convertido na capacidade através da fórmula

$$C = Y^{\frac{1}{n}} \frac{1}{R_s} \frac{n-1}{n} \quad (25)$$

onde C é a capacidade, Y a admitância, n o coeficiente do CPE e R_s a resistência de solução.

Os resultados de impedância de um metal coberto com um revestimento orgânico (tinta) em ambiente corrosivo normalmente revelam a resistência do eletrólito a altas frequências, as propriedades de barreira (capacitiva) do revestimento na zona media-alta de frequências, as propriedades resistência do revestimento a frequências mais baixas, ou processos de corrosão/difusão nas frequências baixas. Contudo, este sistema pode ser simplificado equiparando-o a um circuito elétrico equivalente. Um exemplo mais simples é dado pela interface de solução metálica, que pode ser representada pelo circuito elétrico equivalente presente na figura 12. A capacidade da dupla camada aparece porque a dupla camada elétrica na interface é semelhante a um condensador composto por duas chapas metálicas paralelas. A resistência da transferência de carga é representada por resistência de polarização (R_p). O termo R_s é a resistência ohmica da solução.

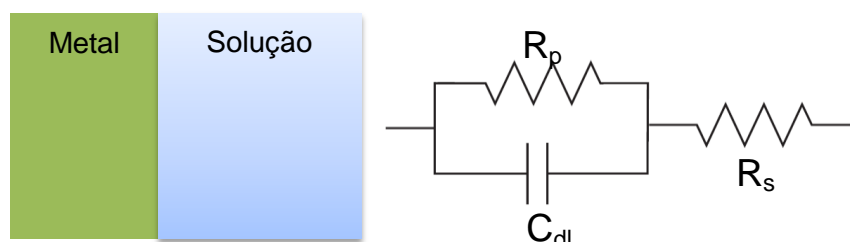
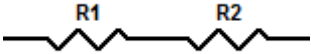
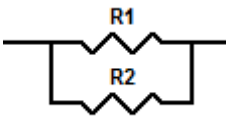


Figura 12 – Exemplo da interação metal solução equiparado a um circuito equivalente.

Desta forma convém compreender os componentes do sistema. Segundo as leis de Kirchoff sabe-se que:

Tabela 2 – Aplicação das leis de Kirchoff		
Sistema	Exemplo	Z total
Serie		$Z_t = Z_1 + Z_2$ Como Z=R
		$Z_t = R_1 + R_2$
Paralelo		$Z_t = \frac{Z_1 Z_2}{Z_1 + Z_2}$ Como Z=R
		$Z_t = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}$

A impedância resultante do sistema da figura 12 é dada pela equação 26

$$Z(\omega) = R_s + \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} - j \frac{\omega^2 R_p^2 C_{dl}}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} \quad (26)$$

De seguida vão apresentar-se exemplos de representações dos resultados de impedância relativamente aos diagramas de Nyquist e diagramas de Bode. O diagrama Nyquist é obtido apresentando Z'' em função de Z' . No diagrama de Bode representa-se ϕ em função de $\log f$ e $|Z|$ em função de $\log f$.

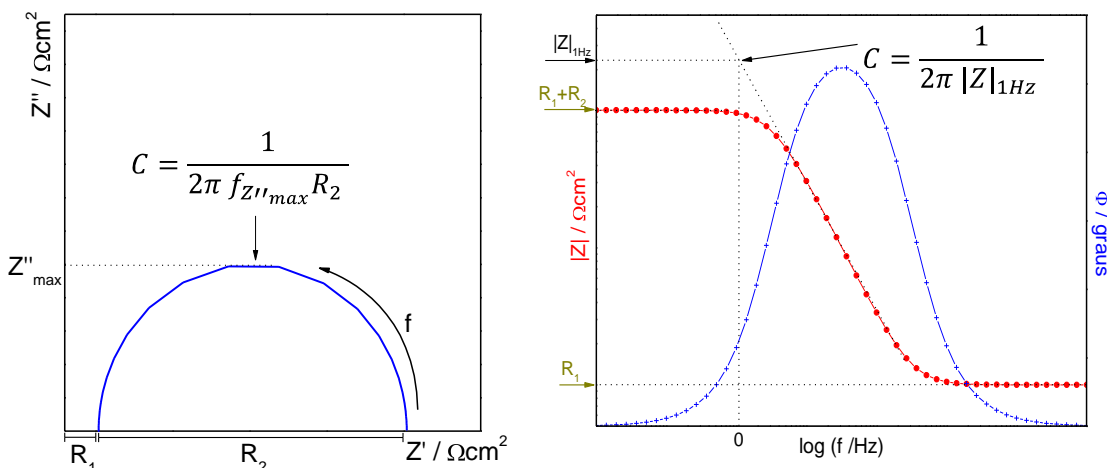


Figura 13 – Exemplificação de representação Nyquist (esquerda) e Bode (direita)

Pode-se ver que é possível obter a informações como capacidade e os valores das resistências de ambas as representações gráficas.

2.4. Técnica de varrimento do elétrodo vibrante ^[20-22]

As técnicas supracitadas providenciam informação sobre a globalidade da amostra, ou seja, o comportamento macroscópico da superfície. Contudo, as técnicas localizadas permitem visualizar a evolução espacial dos processos, com especial destaque na distribuição dos processos locais das reações anódicas e catódicas a decorrer na superfície. A técnica de varrimento do elétrodo vibrante, ou Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET), permite obter informação acerca de processos eletroquímicos locais no caso particular de defeitos de metais revestidos. Desta forma, não surpreende a sua crescente aplicação para estudar os processos de corrosão.

O princípio aplicado baseia-se num elétrodo que vibra e permite medir a diferença de potencial em solução a uma determinada distância da amostra. Esta diferença de potencial pode ser calculada medindo o potencial em ambos os momentos de oscilação máximo e mínimo da vibração, sendo que a diferença entre ambos corresponde à diferença de potencial. Esta diferença de potencial relaciona-se com os fluxos iónicos gerados pelas reações eletroquímicas em curso, neste caso a corrosão que ocorre na superfície.

Através da medição desta diferença de potencial (ΔV), a distância entre os dois momentos máximo e mínimo da vibração (d) e a resistividade da solução (ρ), é possível calcular a densidade de corrente local (j) recorrendo à seguinte equação:

$$j = -\frac{\Delta V}{\rho d} \quad (27)$$

Uma característica da SVET é que a vibração permite o uso de um amplificador *lock-in*, onde é possível seleccionar a frequência de vibração do elétrodo, medindo e analisando unicamente aquele sinal, reduzindo consideravelmente outras influências (*noise*) que afetem as medições.

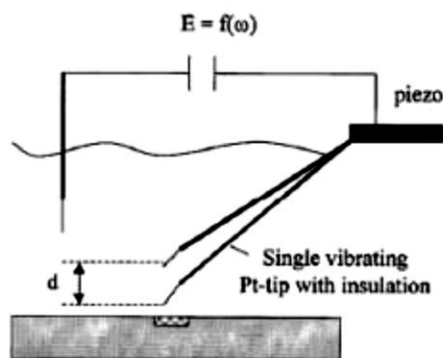


Figura 14 – Esquema representativo da análise de SVET

As reações eletroquímicas anódicas e catódicas ocorrem em locais diferentes da superfície. Os iões resultantes destas reações são libertados para a solução. Combinando esta libertação com o efeito do gradiente de concentração formam-se correntes iónicas na solução que, consequentemente, originam campos elétricos. A figura 15 demonstra este efeito.

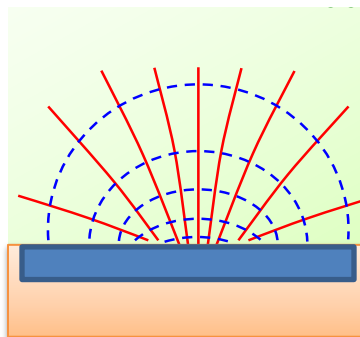


Figura 15 – Exemplo das linhas de correntes (vermelho) e linhas equipotencial (azul) provenientes de uma amostra metálica.

2.5. Microscopia de Varrimento de Força Atómica por Sonda de Kelvin [23-29]

A Microscopia de Varrimento de Força Atómica por Sonda de Kelvin normalmente conhecida como *Scanning Kelvin Probe Force Microscopy* (SKPFM) resulta da aplicação do princípio da técnica da sonda de Kelvin a uma sonda de Microscopia de Força Atómica (AFM-Atomic Force Microscopy). A técnica da sonda de Kelvin, vulgarmente conhecida como Kelvin Probe (KP), consiste em medir a diferença de potencial de Volta da sonda metálica e da superfície. O potencial Volta corresponde à diferença de potencial de contacto numa superfície com respeito a uma sonda metálica ou eletrodo de referência. Através da análise do potencial de Volta, recorrendo a uma sonda contendo uma ponta muito fina, é possível medir diferenças laterais do potencial elétrico na superfície, ou seja, fazer um mapa de potencial de Volta da superfície. Este tipo de análise corresponde à técnica da sonda de Kelvin de varrimento (Scanning Kelvin Probe - SKP).

O potencial de Volta é medido a uma determinada distância entre a sonda e a superfície da amostra. A esta distância são medidas as cargas da sonda e da amostra e a capacidade entre ambos.

No caso do SKPFM, o mapeamento do potencial de Volta superficial da amostra é normalmente feito no denominado "modo de elevação". Um mapa consiste em fazer um

determinado número de medições em grelha (linhas por colunas) de forma a obter uma imagem tridimensional, onde as ordenadas e abcissas correspondem à posição no mapa e a terceira variável à grandeza a ser analisada. Neste estudo todos os mapas foram obtidos para 256 pontos por 256 linhas.

A técnica “modo de elevação” consiste em fazer duas passagens por linha, primariamente começa por determinar a topografia da amostra, sendo que nenhuma voltagem externa é aplicada à sonda, como demonstra a figura 16.a. Para esta determinação a sonda é posta a vibrar perto da sua frequência ressonante (60 - 100 KHz) por um sistema piezo-elétrico. A distância da amostra à sonda vai influenciar a vibração da sonda, sendo que variando a altura do scanner é possível alterar a vibração da sonda, assim, a posição vertical do scanner onde se obtém a vibração constante é registrada para conceber uma imagem topográfica da linha. Isto é possível usando um sistema de feedback baseado num fotodetector de deflexão de raio laser, onde o lado superior da sonda reflete o laser para o fotodetector. Esta informação topográfica é então utilizada durante a segunda passagem da linha, onde a sonda é elevada a uma distância selecionada. A esta distância de passagem acima da superfície é onde o potencial Volta é medido (figura 16.b). Durante este segundo passo, o feedback-loop que controla o piezo vertical é desligado e passa a ser aplicado à sonda um potencial DC e uma oscilação de potencial AC, com frequência igual à frequência ressoante da sonda. A aplicação de uma voltagem AC é necessária para elevar a interação da força eletrostática entre a sonda e a amostra, que é fraca e unicamente relacionada com a diferença do potencial Volta. Um segundo feedback-loop baseado no mesmo sistema do fotodetector, ajusta o potencial DC para anular a amplitude de vibração da sonda, e assim, obtendo o componente espectral da força eletrostática. O inverso da voltagem DC aplicada é registrada corresponde ao mapa potencial de Volta da amostra com respeito à sonda usada. A repetição deste procedimento em cada linha ao longo do eixo cria as imagens topográficas e potenciais de Volta.

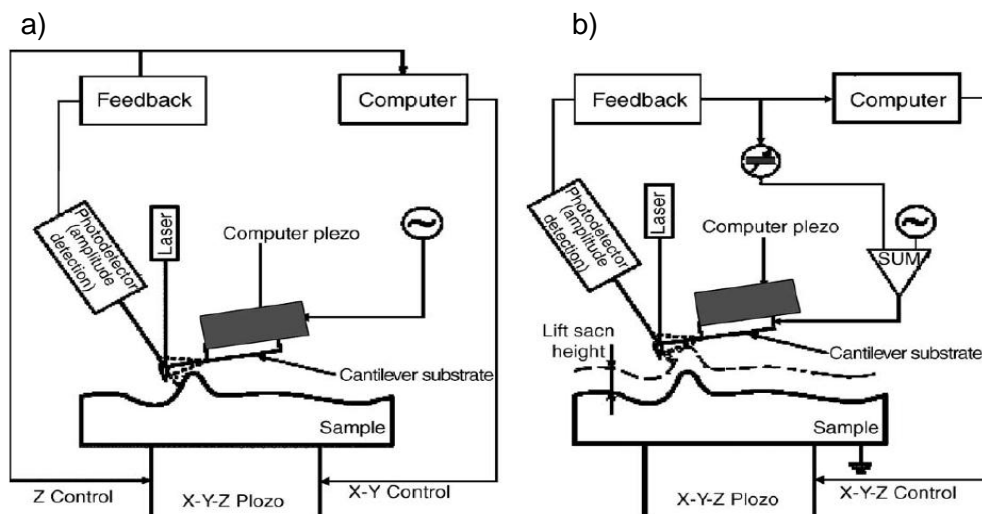


Figura 16 – Esquema representativo da análise topográfica da superfície por AFM (a) e esquema da análise de SKPFM (b)

2.6. Microscopia eletrónica de varrimento^[30-32]

A microscopia eletrónica de varrimento, normalmente conhecida como SEM (Scanning Electron Microscopy) é uma técnica bastante utilizada e consagrada que permite obter imagens de alta resolução da superfície de uma amostra, onde se utiliza um feixe de eletrões para criar uma imagem. Quando um raio de eletrões incide numa amostra, a interação resultante do raio e os elementos que compõem a amostra conduz a vários tipos de informação, como pode ser visto na figura 17.

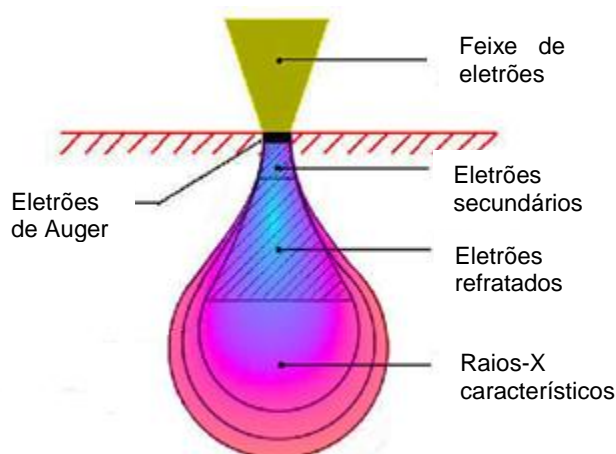


Figura 17 – Interação entre o raio de eletrões e a superfície da amostra.

Na figura 17 está representada a interação resultante do feixe de eletrões com a amostra. Os eletrões secundários são os eletrões de maior energia, porque correspondem

aos mais próximos da superfície. Como estes eletrões estão mais próximos da superfície da amostra, são os responsáveis pela visualização da amostra através do contraste topográfico da superfície.

Os eletrões refratados correspondem aos eletrões provenientes de uma zona mais interna da amostra, como tal, precisam de mais energia para serem retirados da amostra, criando eletrões de menor energia. Estes eletrões permitem obter informação sobre a topografia e o número átomo dos elementos na amostra.

Esta técnica provoca a excitação atómica, como tal, também é possível obter informação sobre as radiações emitidas pela de-excitação atómica. No ato de estabilização do átomo a energia em excesso é libertada sobre a forma de raios X e de eletrões de Auger, os quais podem ser detetados e analisados.

No caso dos raios X, a energia e o comprimento de onda destes raio-X são caraterísticos para cada elemento, assim é possível fazer a análise da composição elementar. Esta técnica denomina-se de Espectroscopia de Dispersão de raio-X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy – EDX ou EDS).

Normalmente neste tipo de análise existem os casos, em que os eletrões retirados são provenientes de camadas internas da nuvem eletrónica. O eletrão de Auger correspondem à libertação de energia gerada quando um eletrão de uma camada externa vai ocupar um lugar da camada interna. Este excesso de energia é transferido para outro eletrão e a sua energia cinética é a assinatura do átomo e o seu ambiente químico, permitindo assim obter informação sobre a composição da superfície

3. Trabalho experimental

3.1. Reagentes

Reagentes	Empresa	Pureza
Acetona	Fluka	P.A.
Cloreto de sódio	Riedel-de Haën	P.A.

Tabela 3 – Tabela de reagentes

3.2. Solução

A solução utilizada em todas as análises consistiu em uma solução de 1% NaCl (m/m %) correspondente a $0.171 \text{ mol dm}^{-3}$. Para a preparação da solução foi utilizada água destilada.

3.3. Materiais

Material	Empresa
Cola de prata	Electron Microscopy Sciences
Cola de carbono	Plano GMBH
Fita-cola de carbono	Ted Pella
Lixas carboneto de silício	Buehler
Resina Epoquik – Fast Cure Epoxy Kit	Buehler

Tabela 4 – Tabela de materiais

3.4. Metais

3.4.1. Alusi e Aço

Alusi e aço foram providenciados pelo centro de investigação OCAS da empresa ArcelorMittal, sendo enviadas folhas metálicas com dimensões A4. Foram cortadas para as dimensões pretendidas numa prensa metálica

3.4.1.1. Alusi

As amostras de Alusi foram enviadas oleadas de forma a prevenir qualquer tipo de dano à superfície causado por corrosão. Desta forma foi preciso proceder ao seu desgorduramento antes de qualquer tipo de ensaio.

O processo de desgorduramento consistiu num banho de acetona em ultrassons durante 15 minutos.

3.4.1.2. Aço

O aço providenciado não tinha qualquer tipo de tratamento à superfície e correspondia ao mesmo aço utilizado para a preparação do Alusi.

Contudo antes de qualquer tipo de aplicação as amostras foram polidas com varias lixas partindo do grão 600 até 4000. Desta forma obteve-se sempre uma superfície limpa antes de cada ensaio.

3.4.2. Ferro e Alumínio

O ferro e alumínio correspondiam a metais puros (99,999%), comprados nas empresas MaTeck e Goodfellow, respetivamente, sobre a forma de varetas com 1 cm de diâmetro. Estes metais foram utilizados unicamente nas técnicas de monitorização do potencial de circuito aberto e voltametria linear. Para a sua aplicação nos testes foram imobilizados em resina epóxida neutra sendo feita a ligação com um fio de cobre. A figura 18 apresenta o exemplo de um destes elétrodo. Antes de cada ensaio as amostras eram polidas para assegurar uma superfície limpa.

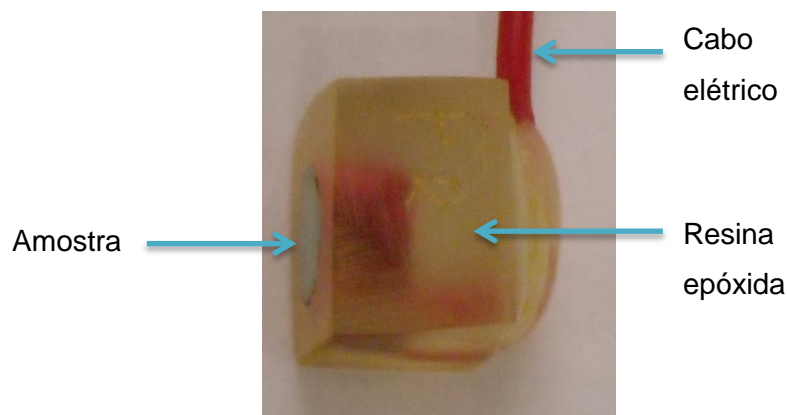


Figura 18 – Exemplo de uma amostra de ferro puro

3.5. Níquel

O níquel foi unicamente utilizado nos ensaios de SKPFM. Este foi obtido na empresa Goodfellow com grau de pureza 99,999%. A preparação desta amostra consistiu em polimento com pó de diamante desde grão $3\mu m$ até $0.5\mu m$.

3.6. Equipamento

3.6.1. Monitorização do potencial em circuito aberto

Para os ensaios de OCP foi utilizado o Potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N da empresa Eco Chemie – Holanda. O sistema de três eléctrodos utilizado continha como eléctrodo de referência um eléctrodo calomelanos saturado e um contra eléctrodo de platina. As medições foram realizadas dentro de uma gaiola de Faraday de forma a minimizar as influências externas. O software utilizado para a realização destes ensaios foi o GPES que veio de origem com o equipamento.

3.6.2. Voltametria de varrimento linear

Foi utilizado o mesmo equipamento e software que na técnica de OCP.

3.6.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica

Foi utilizado o mesmo equipamento que na técnica de OCP contudo o software utilizado foi FRA que veio de origem com o equipamento.

3.6.4. Técnica de varrimento do eléctrodo vibrante

Esta técnica é composta pelos componentes principais: um amplificador modelo PSDA-2, quatro motores que controlam a posição (X,Y,Z) e outro que controla a posição Z da camera, um controlador dos motores CMC-4 e um suporte do microeléctrodo com dois osciladores piezoelétricos da empresa Applicable Electronics Inc. O software ASET da empresa Sciencewares é utilizado para controlar estes componentes supracitados. Os microeléctrodos usados são adaptados a partir de microeléctrodos PI20036.0A10 da empresa Micro Probe Inc. Estes eléctrodos consistem em fios de Pt/Ir (80%/20%) revestidos por um polímero que isola o microeléctrodo com exceção da ponta. Esta ponta é afiada até uma dimensão de 5 μm . Antes da sua utilização reduz-se o comprimento do microeléctrodo até um tamanho de 2 cm, fazendo de seguida depósito de platina na ponta até as dimensões de 10 a 20 μm .

3.6.5. Microscopia de Varrimento de Força Atómica por Sonda de Kelvin

Esta técnica utilizou o microscópio Multimode Nanoscope III da MicrospoDigital Instruments com o software de origem. As sondas utilizadas foram sondas de silício revestidas por platina-irídio denominadas Multi75E-G da Budget Sensors. O software para a análise dos ficheiros obtidos e interpretação de resultados foi WSxM 4.0 versão 11.2 da nanotec Espanha.

3.6.6. Microscopia electrónica de varrimento

A microscopia electrónica foi realizada no microscópio Hitachi S4100.

3.7. Procedimento experimental

Para as medições elétricas de **OCP**, **Voltametria de varrimento linear** e **EIS** foi utilizado seguinte procedimento de preparação de amostras.

Para a realização destas experiências, as amostras foram cortadas em placas de aproximadamente 1,5x1,5 cm, posteriormente foram coladas, com cola de prata em suportes de resina que continham um cabo elétrico de cobre. De seguida foi realizado o isolamento elétrico da zona de corte com uma mistura de resina, tal como se pode verificar na figura 19.

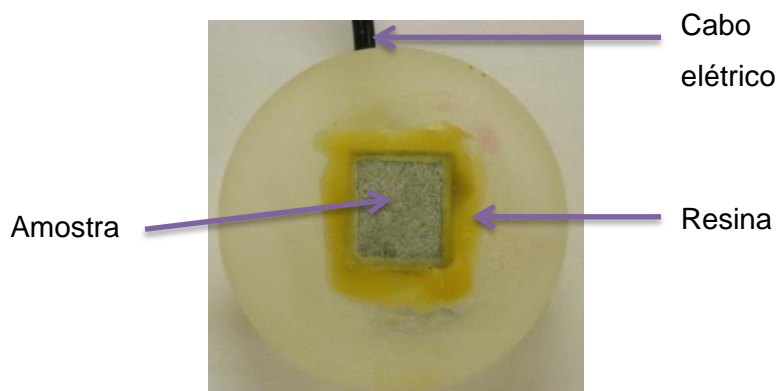


Figura 19 – Exemplo de uma amostra

As medições foram realizadas utilizando-se um sistema de três elétrodos, a amostra como elétrodo de trabalho, um contra-elétrodo de platina e um elétrodo de referência de calomelanos. Num recipiente de plástico com tampa adaptada, introduziram-se os elétrodos e de seguida introduzidos na gaiola de Faraday. Com o objetivo de reduzir o efeito da queda ohmica, no elétrodo de referência, utilizou-se um capilar de Lugin para o aproximar da superfície da amostra. A área da superfície exposta de cada amostra foi calculada utilizando o *freeware imageJ* ^[33] através de fotos das amostras em papel milimétrico.

3.7.1. Monitorização do potencial de circuito aberto

As medições foram iniciadas no momento da adição da solução. Os ensaios foram realizados para a primeira hora de imersão.

3.7.2. Voltametria de varrimento linear

As curvas de polarização foram obtidas após 1 hora de estabilização do sistema, foi realizada uma experiência para o ramo catódico e outra para o ramo anódico. Os valores iniciais da polarização variaram de $\pm 20\text{mV}$ a $\pm 50\text{mV}$ do valor de OCP até $\pm 500\text{mV}$ a uma velocidade de 1 mV/s .

3.7.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

As frequências analisadas variaram de 10^{-2}Hz a 10^5Hz . Os ensaios foram realizados utilizando ao valor de OCP.

3.7.4. Técnica de varrimento do eletrodo vibrante

As amostras foram cortadas em placas de $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ e imobilizadas com cola arraldite rápida num disco de resina. Fez-se o isolamento elétrico dos cantos de forma a prevenir a formação de pares galvânicos aço-revestimento. No caso das secções de corte, o metal foi imobilizado dentro de resina. Apenas se isolou a amostra de forma garantir que toda a área exposta era captada pela câmara. No rebordo do disco é utilizada fita-cola de forma a criar um recipiente em torno da amostra. De seguida o disco é colocado num suporte e nivelado com o auxílio de um nível e parafusos presentes no suporte. Depois procede-se à imersão da amostra seguida da calibração do equipamento para as medições. Esta calibração constou em fazer a aproximação do microeletrodo à superfície e respetiva calibração da escala ótica e correção da resistividade da solução. Seguidamente, introduziu-se as definições do mapa de ensaio: distância da superfície de $200\mu\text{m}$ e mapas de 40 pontos por 40 linhas.

3.7.5. Microscopia de Varrimento de Força Atómica por Sonda de Kelvin

As amostras consistem em placas de metal $1\text{cm} \times 1\text{cm}$, imobilizadas com cola de carbono, num suporte metálico de AFM. No caso das sessões de corte, as amostras são imobilizadas em resina, sendo de seguida polidas até uma altura de $0,5\text{--}0,3\text{mm}$.

Posteriormente, são coladas ao suporte com cola de carbono. Antes da realização da análise de cada amostra foi verificada a condição da sonda, fazendo-se um ensaio em Níquel puro (99,9%).

3.7.6. Microscopia de varrimento de eletrões

As análises de SEM foram realizadas com o microscópio Hitachi S4100 e, simultaneamente, foram obtidos os espectros de EDS utilizando-se o equipamento Rontec UHV Dewar Detektor.

As amostras consistiram nas amostras utilizadas nas técnicas anteriores imobilizadas em suportes metálicos próprios com cola de carbono.

4. Resultados e discussão

Neste capítulo apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos. Os resultados são apresentados de forma encadeada começando nos resultados da monitorização do potencial de circuito aberto, curvas de polarização, impedância, SVET e por último SKPFM com imagens de SEM.

4.1. Monitorização do potencial de circuito aberto

Os resultados obtidos na monitorização de OCP durante a primeira hora de imersão em NaCl 1% podem ser observados na figura 20. Observa-se que ao fim de uma hora de imersão o potencial do ferro puro e do aço apresentam valores de -0.65 V e -0.69 V respetivamente, o potencial do Alusi centra-se em torno de -0.75 V e o alumínio puro num valor mais negativo próximo de -0.93V. O ferro e aço apresentam, tal como se esperava, valores mais positivos que o Alusi. De realçar que a oscilação observada para o Alusi, com amplitude de 20mV, geralmente indica processos de corrosão localizada, tipicamente por picada.

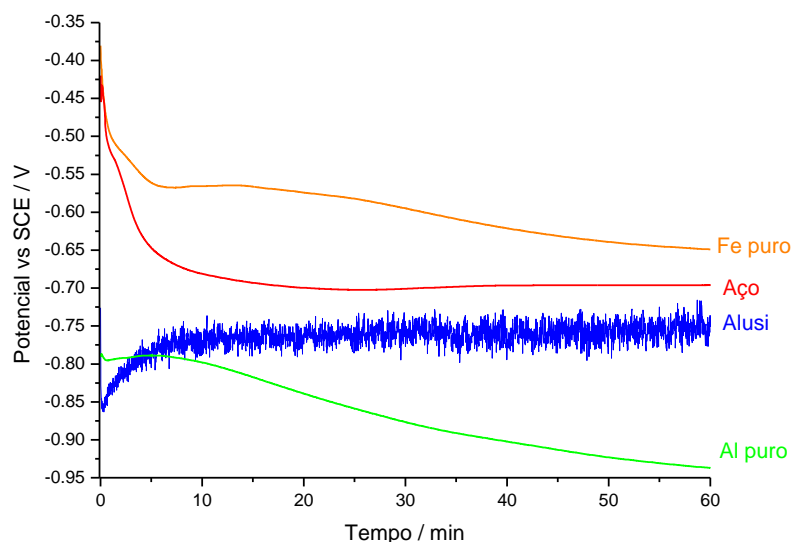


Figura 20 – Resultados da monitorização de OCP

4.2. Voltametria de varrimento linear

Os resultados de voltametria de varrimento estão presentes nas figuras 21 e 22. Com o objetivo de simplificar a sua análise, a representação gráfica dos ramos anódicos e dos ramos catódicos vai ser realizada separadamente.

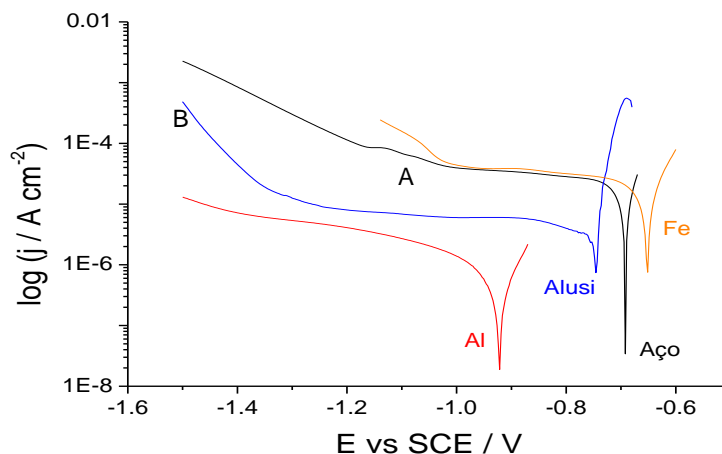


Figura 21 – Ramos catódicos da voltametria de varrimento.

Como pode ser observado na figura 21, evidencia-se que o ferro e aço apresentam densidades de corrente catódica semelhantes e que estas são superiores às restantes. No caso do Alusi, este apresenta uma densidade de corrente de corrosão inferior à do aço e superior à do alumínio. Este facto evidencia como a presença de silício (10%) e ferro (3%) na superfície afeta a resposta eletroquímica em particular a redução de oxigénio dissolvido. Também na curva de polarização do Alusi pode-se observar a região A, correspondente à evolução da reação de redução do oxigénio, e a região B, correspondente à evolução da reação de redução da água, descritas anteriormente. Por último, evidencia-se que o alumínio corresponde ao que apresenta menor densidade de corrente catódica.

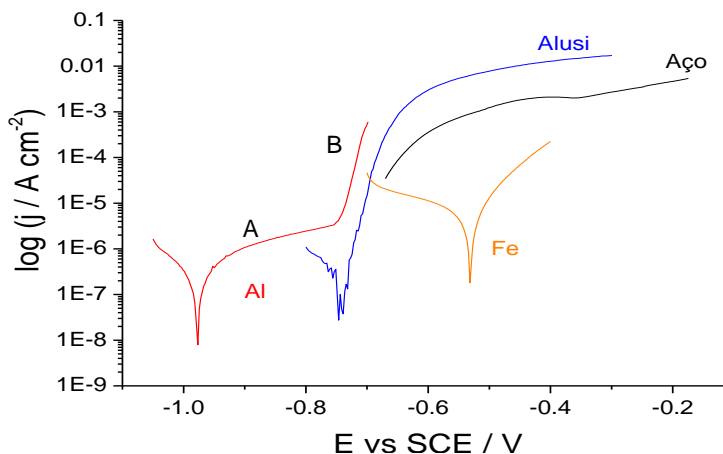


Figura 22 – Ramos anódicos da voltametria de varrimento.

Também se pode observar, no caso do Alusi, a presença da oscilação junto do potencial de corrosão do Alusi, estando este relacionado com a mesma oscilação observada durante as medições do potencial de circuito aberto. Apesar das diferenças observadas entre o OCP do aço e do ferro, estes valores encontram-se dentro da banda de valores aceitáveis para o ferro, mediante as condições da superfície, nomeadamente a existência de depósitos de produtos de corrosão e o teor de oxigénio dissolvido, pode apresentar valores de -0.3 V até -0.7 V. A curva do alumínio apresenta dois andamentos distintos, a zona A, que corresponde a uma zona de passivação onde a evolução da corrosão é constante e muito baixa, e a zona B, que corresponde a uma zona de corrosão por picada^[34]. A tabela 5 apresenta os parâmetros mais importantes das duas técnicas precedentes.

Tabela 5 – Tabela com informação de OCP e extrapolação de Tafel

Amostra	E_{corr} V vs SCE OCP	E_{corr} V vs SCE	b_c / V década ⁻¹	b_a / V década ⁻¹	I_{corr} / Acm ⁻²
Aço	-0.69	-0.692	1.135	0.0714	2.31×10^{-5}
Alusi	-0.75	-0.746	0.454	0.0180	3.13×10^{-6}
Alumínio	-0.93	-0.920	0.398	0.0322	1.33×10^{-7}
Ferro	-0.65	-0.532	0.306	0.0830	6.98×10^{-6}

A tabela 5 mostra que a informação extrapolada da monitorização do potencial de circuito aberto e potencial obtido pela extrapolação de Tafel são concordantes. É importante referir que as correntes de corrosão ordenam-se por ordem decrescente:

$$\text{Aço} > \text{Fe} > \text{Alusi} > \text{Al}$$

onde as ligas apresentam correntes de corrosão superiores as dos metais puros.

4.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Nesta secção apresentam-se os espectros de impedância do Alusi e do aço obtidos durante o primeiro dia de imersão em NaCl 1% nas figuras 23 e 26, respetivamente.

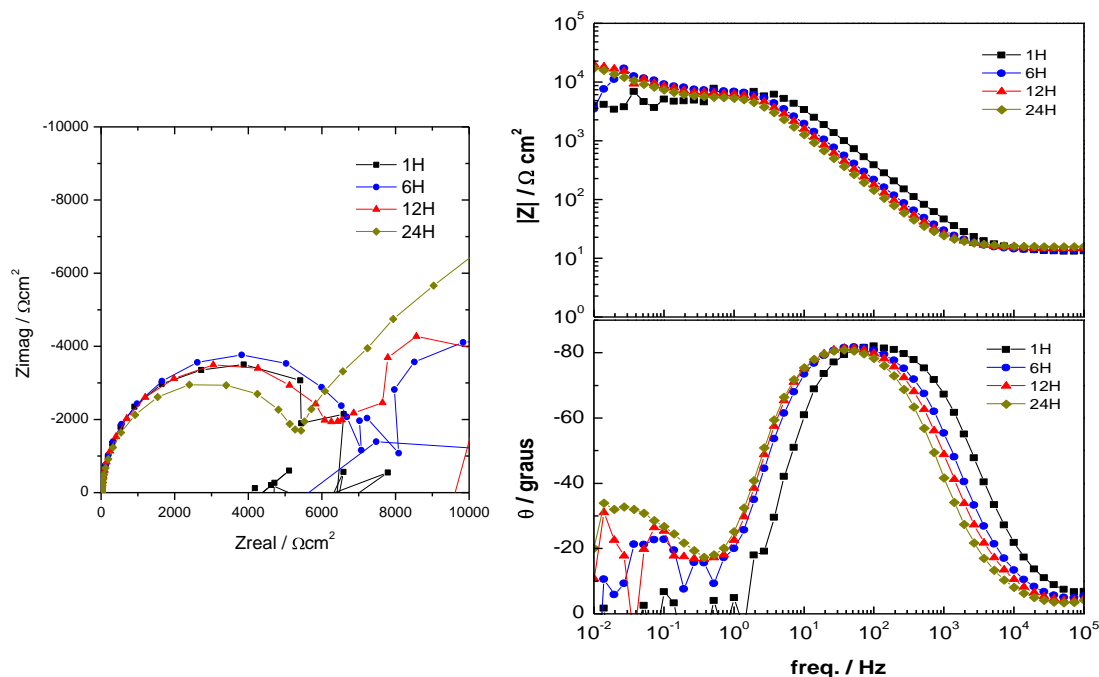


Figura 23 – Espectros de impedância da amostra de Alusi

Os resultados de impedância do Alusi são todos semelhantes durante as primeiras 24 horas de imersão. Pode-se destacar um primeiro comportamento resistivo para altas frequências, seguido de um comportamento capacitivo para frequências medias (10^1 até 10^4), de seguida, outro comportamento resistivo, evidenciando-se, para baixas frequências, um comportamento capacitivo e resistivo, que se torna bem definido passadas 24 horas de imersão. A razão deste último comportamento não estar bem definido durante os primeiros tempos de imersão, prende-se com a oscilação observada nos resultados OCP.

A figura 24 apresenta o circuito elétrico equivalente e um exemplo da superfície do sistema.

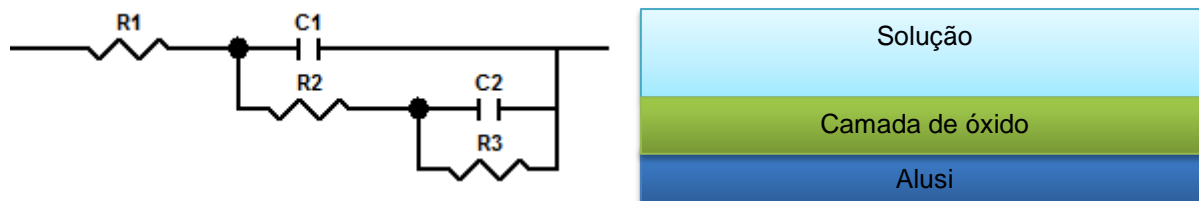


Figura 24 – Representação esquemática dos sistemas elétricos equivalentes e modelo da superfície.

De acordo com a bibliografia^[35-37], pode-se concluir que as representações esquemáticas dos circuitos equivalentes da figura 24 correspondem a: R1 - resistência da solução; C1 - capacidade da camada de óxido; R2 - resistência do óxido; C2 - capacidade da dupla camada; e R3 - resistência à transferência de carga.

Para obter um ajuste numérico dos valores de impedância utilizou-se com o programa Zview^[38]. No lugar dos condensadores (C) utilizou-se o elemento de fase constante (CPE) de forma a obter melhores resultados de simulação.

A figura 25 apresenta os resultados obtidos por simulação e por extrapolação direta dos espectros da figura 23.

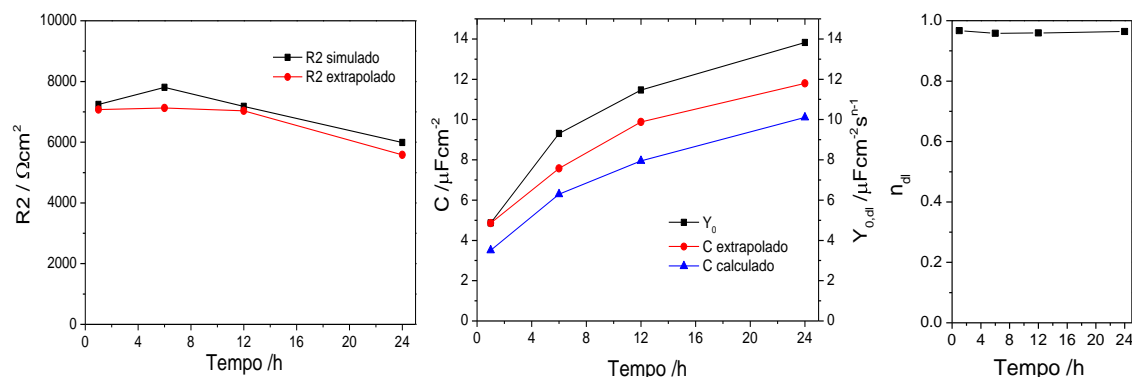


Figura 25 – Representação gráfica dos resultados de impedância extrapolados e simulados, R2 à esquerda; capacidade ao centro e n à direita.

Tal como se pode analisar na figura anterior, os valores de R2 para as primeiras 12 horas de imersão são muito semelhantes entre si, apresentando uma queda de aproximadamente $1500 \Omega \text{cm}^2$ nas 24 horas de imersão. Este facto pode estar relacionado com duas razões: primeira, passadas 24 horas de imersão conseguem-se distinguir as 2 constantes de tempo, ou seja, durante a simulação de um novo elemento induz uma redução do valor de R2. A segunda razão prende-se com o facto de R2 corresponder à camada de óxido, com o passar do tempo, a corrosão conduz à destruição da camada de óxido, diminuindo assim a sua influência. O valor elevado de R2 para as 6 horas de imersão relaciona-se com a instabilidade durante a medição, o que não permite obter um valor de simulação melhor. Contudo, esta diferença não é significativa, uma vez que apresenta uma variação aceitável e encontra-se dentro da mesma ordem de grandeza. Os valores de capacidade calculados e simulados apesar de diferentes são correspondentes, principalmente no comportamento capacitivo.

Relativamente aos espectros de impedância do aço apresentados na figura 26, conclui-se que durante as primeiras 24 horas de imersão não existem grandes alterações

nos espetros. Seguidamente torna-se evidente que durante todo ensaio apenas existe uma constante de tempo, havendo assim somente um circuito elétrico equivalente.

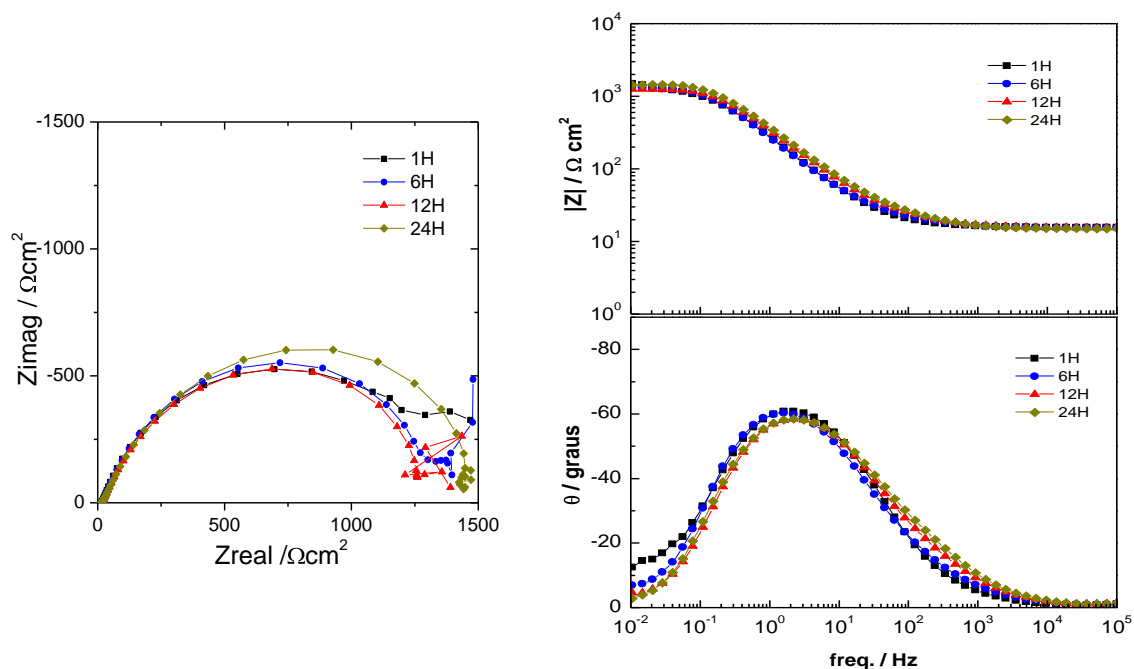


Figura 26 - Espetros de impedância da amostra de Aço

O sistema de uma constante de tempo corresponde ao presente na figura 27.



Figura 27 – Representação esquemática do sistema elétrico equivalente e modelo da superfície.

De acordo com a bibliografia ^[4,5] os componentes deste sistema equivalente correspondem a: R1 - resistência da solução, C1 - capacidade da dupla camada e R2 - resistência de transferência de carga.

Como no caso anterior, utilizou-se com o programa Zview^[38] para obter um ajuste numérico dos valores de impedância, tendo-se também utilizado elemento de fase constante (CPE) no lugar dos condensadores (C).

A figura 28 apresenta os resultados obtidos por simulação e por extrapolação direta dos espetros da figura 26.

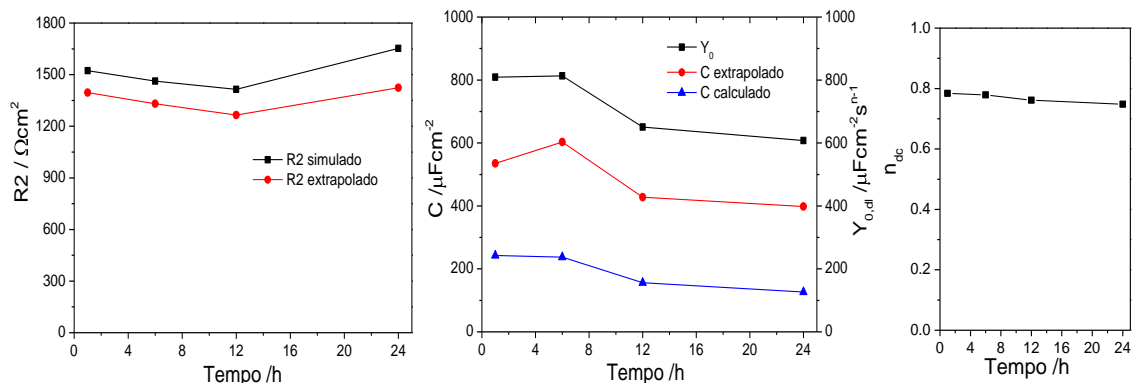


Figura 28 - Representação gráfica dos resultados de impedância extrapolados e simulados, R_p à esquerda; capacidade ao centro e n à direita.

Uma das primeiras conclusões que se destaca é a diferença entre o valor de Y_0 e a capacidade calculada. A razão para esta diferença prende-se com o valor de n que se encontra perto de 0.8. Contudo, este valor indica que Y_0 ainda apresenta um comportamento capacitivo. Os resultados de R_2 variam ligeiramente. Todavia, não apresentam variações significativas.

Em suma, os resultados de impedância mostram que as amostras de Alusi e aço não apresentam grandes variações durante as primeiras 24 horas de imersão. Também se consegue concluir que no caso do Alusi que existem duas constantes de tempo, sendo que uma esta associada ao óxido presente à superfície e a outra esta associada à dupla camada e transferência de carga. Para o aço conclui-se que este apresenta unicamente contribuição da dupla camada e transferência de carga.

4.4. Técnica de varrimento do eletrodo vibrante

Os ensaios de SVET foram realizados unicamente para o aço e Alusi. Os resultados apresentados correspondem aos mapas densidades de corrente medidos a $200\mu m$ da superfície, acompanhados de uma foto do estado da amostra. Todos os valores das escalas de cor apresentadas correspondem as unidades de μAcm^{-2} .

No caso do aço, podemos verificar na figura 21.a que passado 5 minutos de imersão, já existe uma forte atividade detetada no mapa de densidade de corrente. Contudo, visualmente, ainda não é possível fazer a deteção da formação de produtos de corrosão. No mapa de densidade de corrente consegue-se distinguir claramente os locais anódicos a azul e os locais catódicos a vermelho, sendo que os cátodos são extremamente localizados e evidenciam assim um local de ataque por picada. Passado uma hora de imersão (figura 29.b), os locais onde se começou por detetar atividade, já apresentam produtos de corrosão.

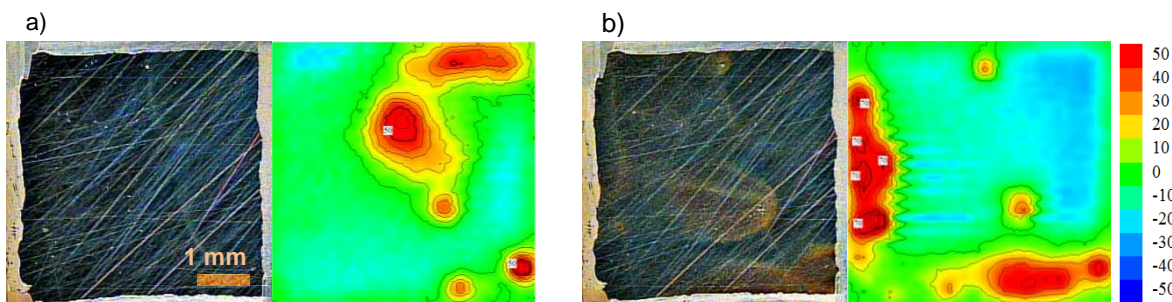


Figura 29 - Par mapa de densidade de corrente-foto para o aço após: a) 5 minutos e b) 1 hora de imersão

Com o avanço temporal das medições pode-se observar a evolução do ataque por picada para um ataque mais generalizado e uniforme, principalmente na passagem das figuras 29.b para as figuras 30 a e b. Desta forma, é de salientar que no início começa por se observar um ataque localizado por picada, ou seja de menor área, com correntes elevadas, evoluindo com o tempo para uma área mais uniforme, de área superior, com correntes mais baixas.

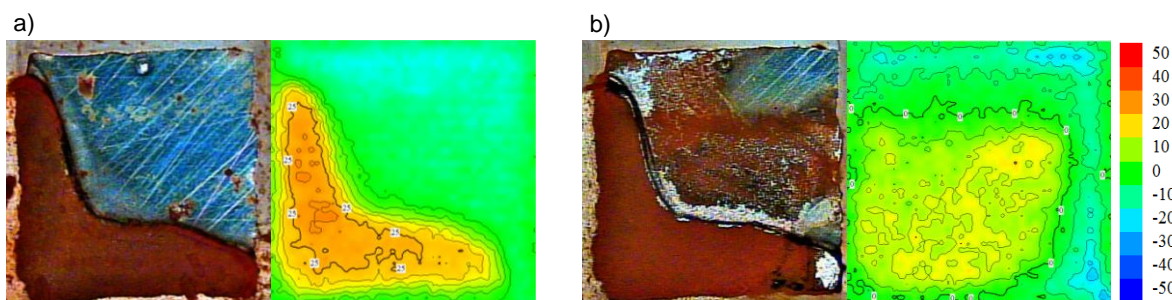


Figura 30 - Par mapa de densidade de corrente-foto para o aço após: a) 1 dia e b) 3 dias de imersão.

Pode-se observar nas figuras 30 a e b que existe uma grande quantidade de produtos de corrosão, porém, o processo de corrosão não cessa como pode ser verificado na figura 31. O processo de corrosão mantém-se, uma vez que, as reações eletroquímicas continuam em evolução, pois, estes produtos de corrosão não formam uma barreira que impeça o contacto da solução com o aço, porque são solúveis. Também na figura 31, não foi possível obter um mapa de densidade de corrente devido à proliferação dos produtos de corrosão ultrapassar os 200 μm de altura e, desta forma, causar interferências nas medições. Contudo existe um decréscimo significativo na velocidade de evolução do processo, isto porque o processo de corrosão está limitado pela evolução da reação catódica e o oxigénio dissolvido apresenta dificuldade em chegar ao metal.



Figura 31 - Amostra de aço após 2 semanas de imersão.

No caso do Alusi a primeira e principal diferença consta nos mapas de densidade de corrente. Pode-se averiguar que a escala é inferior à utilizada no aço, sendo que esta diferença advém das densidades de corrente em solução serem inferiores. Para melhor perceber esta diferença a figura 32 representa um mapa de densidade de corrente de uma amostra de aço e de uma amostra de Alusi com áreas aproximadas.

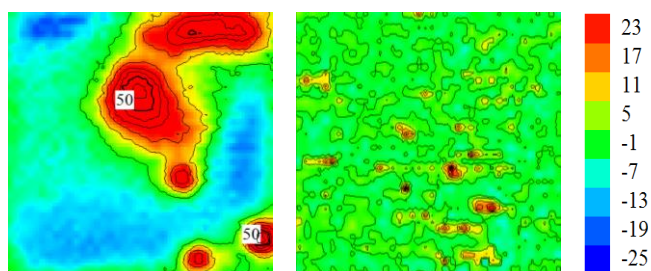
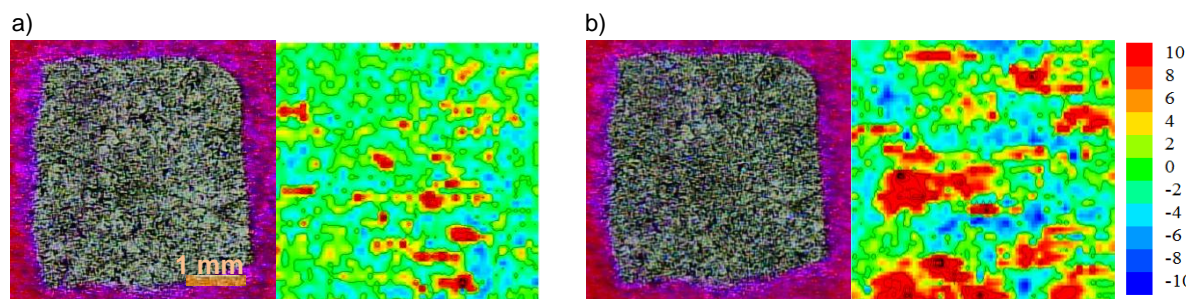


Figura 32 – Mapas de potencial de uma amostra de aço (esquerda) e Alusi (direita) logo após imersão

Na figura 32 pode-se observar que no momento inicial as correntes iónicas geradas são inferiores. Contudo este facto apresenta-se relacionado também com as cinéticas de reação e o tipo de ataque. Uma análise mais pormenorizada de uma amostra de Alusi permite perceber o seu comportamento no decorrer do tempo com maior detalhe.

A figura 33 permite concluir que no decorrer de um dia existe uma quantidade muito inferior de atividade, mas também de produtos de corrosão. Também é necessário referir que apesar de este revestimento estar a corroer, o aço que se encontra por baixo continua protegido.



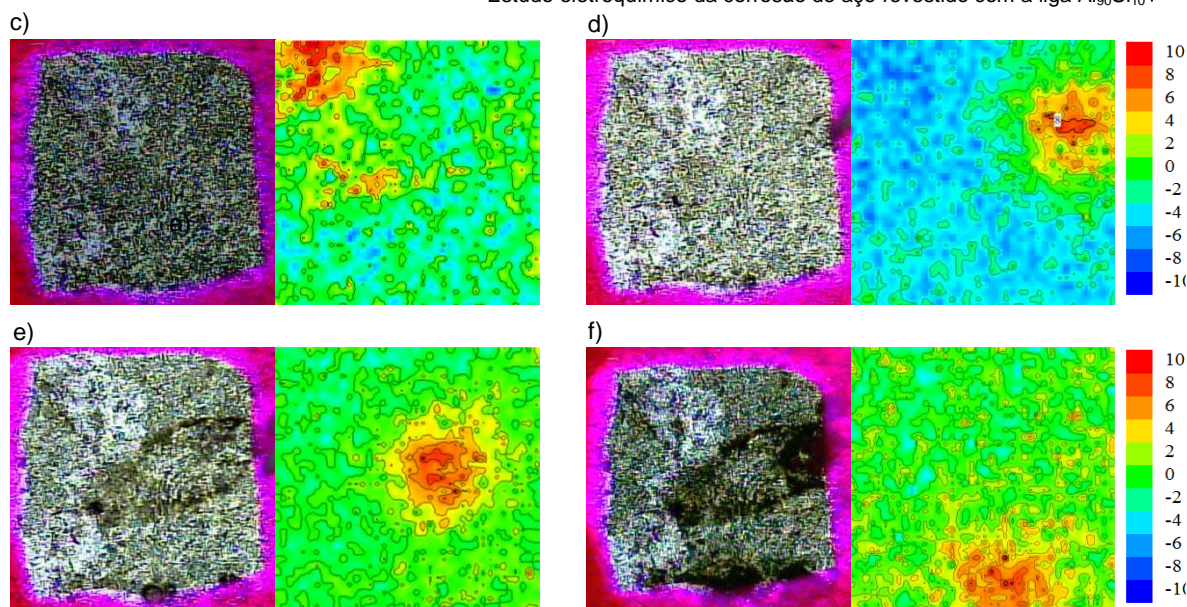


Figura 33 – Par mapa de densidade de corrente-foto para o Alusi após: a) 5 minutos; b) 1 hora; c) 4 horas; d) 7 horas; e) 13 horas; e f) 1 dia de imersão.

A figura 33 permite analisar o comportamento do revestimento durante o primeiro dia de imersão, podemos verificar que apresenta varias zonas anódicas e catódicas, sugerindo assim a presença de um ataque por picada. Este ataque é altamente localizado e não afeta a superfície toda, porém, não é estável sugerindo que se está na presença de um ataque por picada meta-estável, uma vez que, o ataque não permanece no mesmo local de ataque. Também é possível verificar que após as quatro horas de imersão começa a haver a nucleação destes ataques por picada, que se mantem até às 24 horas de imersão..

De salientar, também que a deteção visual de produtos de corrosão só se torna evidente a partir de sensivelmente 7 horas de imersão. Também se pode verificar que não existe a presença de produtos de corrosão acastanhados, que correspondem a produtos de corrosão do aço subjacente. Desta forma, indica-se que após um dia de imersão o aço continua protegido. Como se pode verificar na figura 34.a a proteção mantem-se mesmo passados 17 dias de imersão e que existiu um ataque preferencial ao revestimentos, pois como se pode verificar na figura 34.b esta evidente que o ataque se expandiu para alem da área exposta.

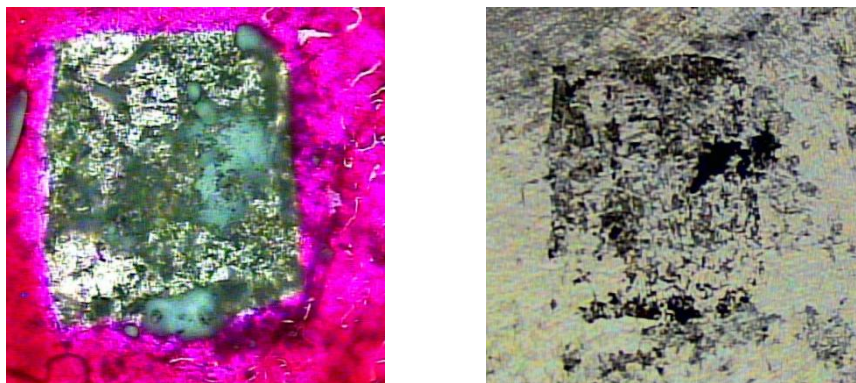


Figura 34 – Amostra de Alusi após 17 dias de imersão, à direita (a) ainda em solução e à esquerda (b) após limpeza do verniz

Além da corrosão do Alusi imerso numa solução corrosiva interessa simular dois casos de grande possibilidade de encontrar na prática:

- Defeito como no caso de um risco na superfície
- Zona de corte, onde existe a interfase aço-revestimento.

A continuação dos estudos de SVET conduziu ao estudo do comportamento do revestimento de Alusi quando este apresenta-se um defeito. Neste caso, o defeito foi criado no revestimento fazendo-se um risco na amostra. A figura 35 apresenta um esquema representativo dos defeitos criados no revestimento.



Figura 35 – Esquema representativo dos defeitos criados.

O aspeto real de um defeito criado pode ser visto na figura 36 juntamente com o seu mapa de densidade de corrente após imersão. Tal como no caso do Alusi sem defeito, a atividade inicial não é muito elevada. Contudo, como podemos analisar na figura 37, com o aumento do tempo de exposição a atividade começa a aumentar, e da mesma forma como aconteceu anteriormente, localiza-se numa zona em particular, na zona catódica. Pode-se verificar que esta zona fortemente catódica apresenta-se associada à zona do defeito, assim sendo, e tendo em conta o comportamento supracitado, pode-se concluir que este revestimento apresenta alguma proteção catódica. Contudo, é necessário validar esta informação e saber se esta proteção se aplica apenas a pequenos defeitos ou se consegue

realmente conferir proteção em zona onde o aço se apresenta exposto como em secções de corte.

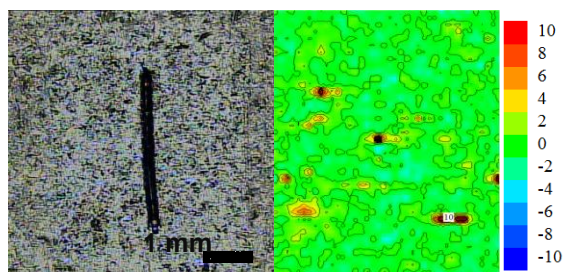


Figura 36 – Par mapa de densidade de corrente-foto para o Alusi com defeito após imersão

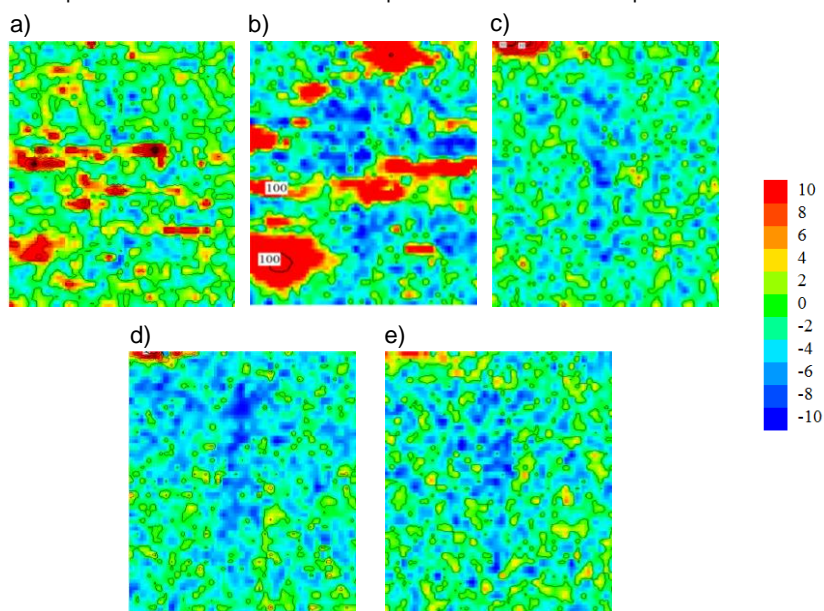


Figura 37 – Mapas de potencial para o Alusi com defeito após: a) 3 horas; b) 6 horas; c) 12 horas; d) 18 horas; e e) 24 horas de imersão

Nas secções de corte a razão de área aço/revestimento é muito elevada, na ordem da área de aço ser 20 vezes superior do que o revestimento, podendo conduzir a perda da proteção catódica do Alusi, em relação ao aço. A figura 38 apresenta o esquema de uma secção de corte visto de uma perspetiva transversal. Desta forma, existe a formação de um par galvânico revestimento-aço, permitindo observar se existe proteção catódica.

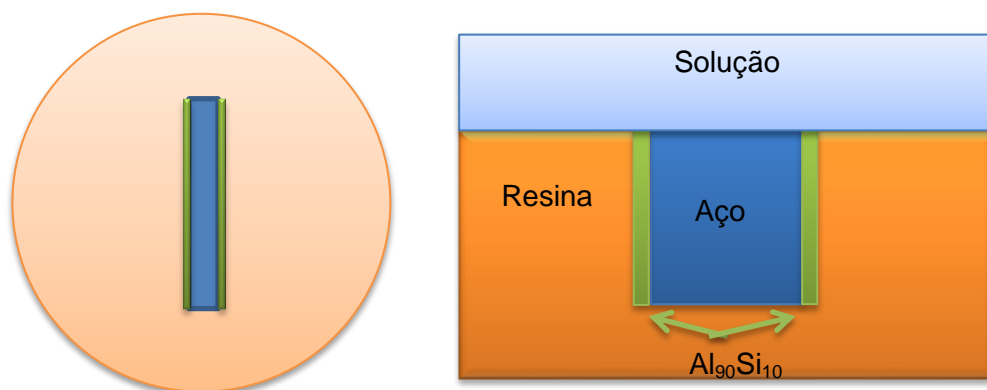


Figura 38 – Representação de topo e transversal de uma secção de corte.

Na figura 38 esquematiza-se a célula usada para o estudo das secções de corte. Os resultados encontram-se na figura 39. Destaca-se imediatamente após imersão a forte atividade, tanto no mapa como visualmente. Contrariamente às amostras anteriores, é possível logo no momento inicial verificar visualmente o processo de corrosão, assim como identificar algumas bolhas resultantes da evolução de hidrogénio, bem como uma suave auréola em torno destas. Esta auréola apresenta uma suave tonalidade alaranjada, tornando-se mais intensa no decorrer do tempo de imersão. A presença desta cor alaranja indica a formação de produtos de corrosão de ferro. Porém, o ferro provém do revestimento e não do aço exposto.

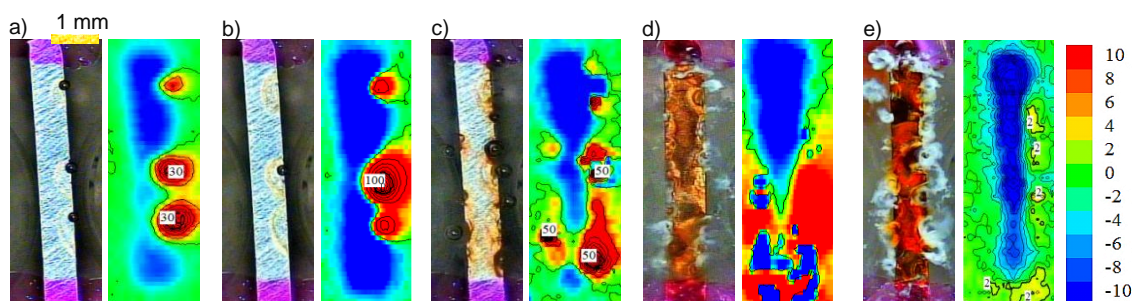


Figura 39 - Par mapa de densidade de corrente-foto para uma secção de corte de Alusi após: a) 3 minutos imersão; b) 1 hora; c) 1 dia; d) 1 semana; e e) 1 mês de imersão

Averiguando os mapas de densidade de corrente, sugere-se que o aço exposto apresenta um comportamento catódico, mesmo após uma semana de imersão. As zonas de densidade de corrente anódica são provenientes da corrosão do revestimento e não do aço. Este facto foi confirmado por SEM, como se pode ver na figura 40. Existiu corrosão preferencial do revestimento relativamente ao aço, como pode ser visto pela separação entre a resina e o revestimento. Após limpeza e com maior ampliação este facto torna-se mais evidente.

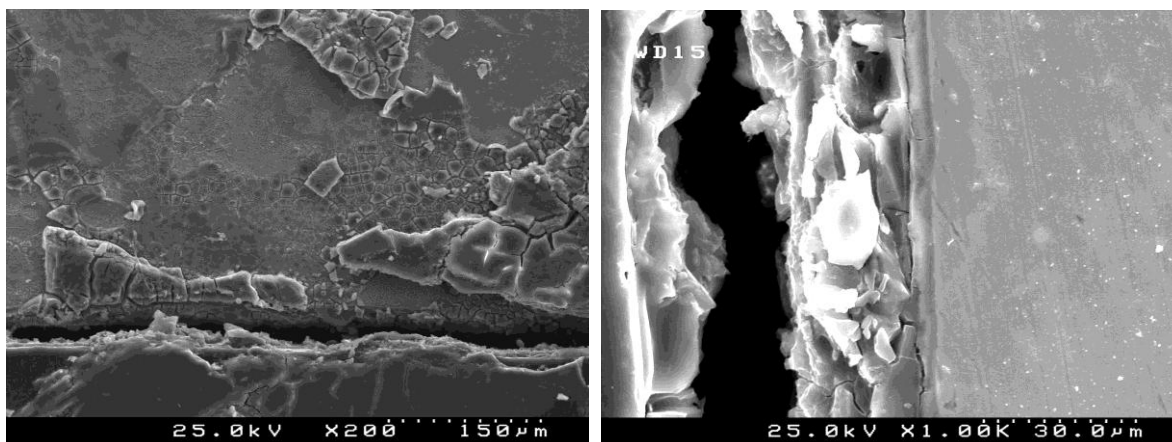


Figura 40 – Imagem de SEM da secção de corte anterior após 1 mês de imersão sem limpeza (esquerda) e após limpeza (direita).

O aço não mostrou sinais de ataque mesmo ao fim de 1 mês de imersão. O revestimento metálico, por outro lado, dissolveu-se tendo a área atacada progredido para o interior da interfase resina-amostra, como se pretende ilustrar com as setas roxas na figura 41, atingindo uma profundidade de 6mm.

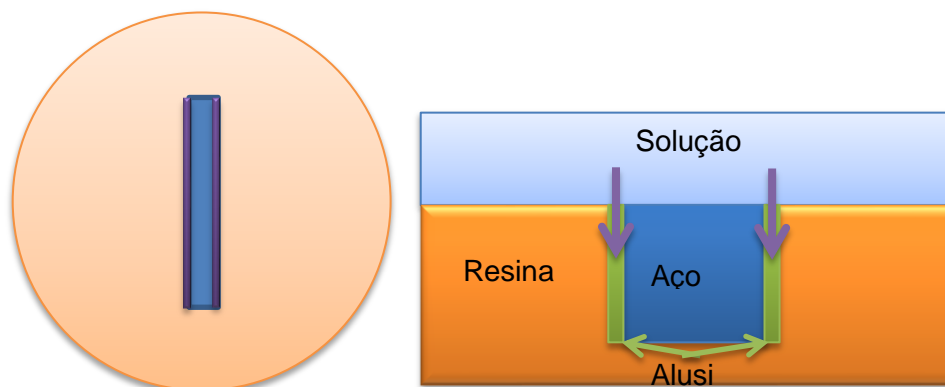


Figura 41- Vista de topo (esquerda) e vista transversal (direita) de um esquema de uma secção de corte após um mês de imersão.

Os resultados mostram que mesmo na situação limite de uma secção de corte o aço não se corrói permanecendo protegido pela liga $\text{Al}_{90}\text{Si}_{10}$.

4.5. Microscopia eletrónica de varrimento

A figura 42 apresenta uma imagem micrográfica da superfície de uma amostra de Alusi, onde visualmente é possível identificar 3 particularidades: a matriz, grãos e as agulhas de Fe-Al-Si. De acordo com informações disponibilizadas, ao abrigo do projeto

AtCorAS, foi possível concluir que o silício encontra-se preferencialmente nas bordas dos grãos e em menor quantidade nos grãos, indicando que a matriz é composta essencialmente por alumínio.

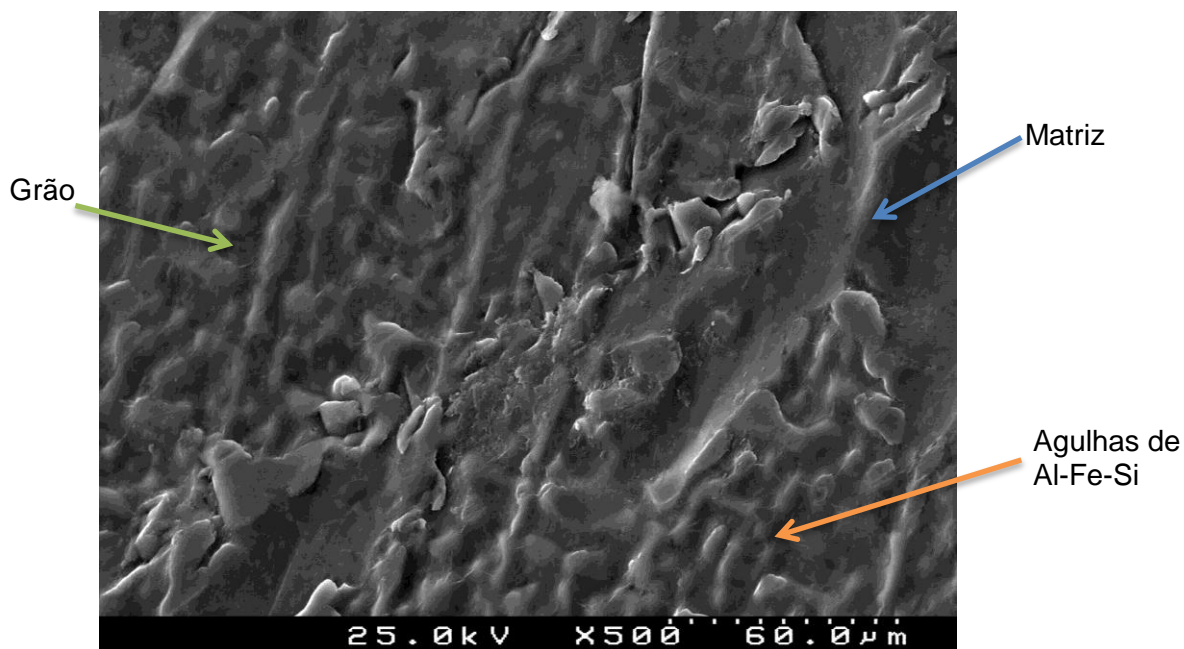


Figura 42 – Imagem micrográfica de SEM da superfície de Alusi

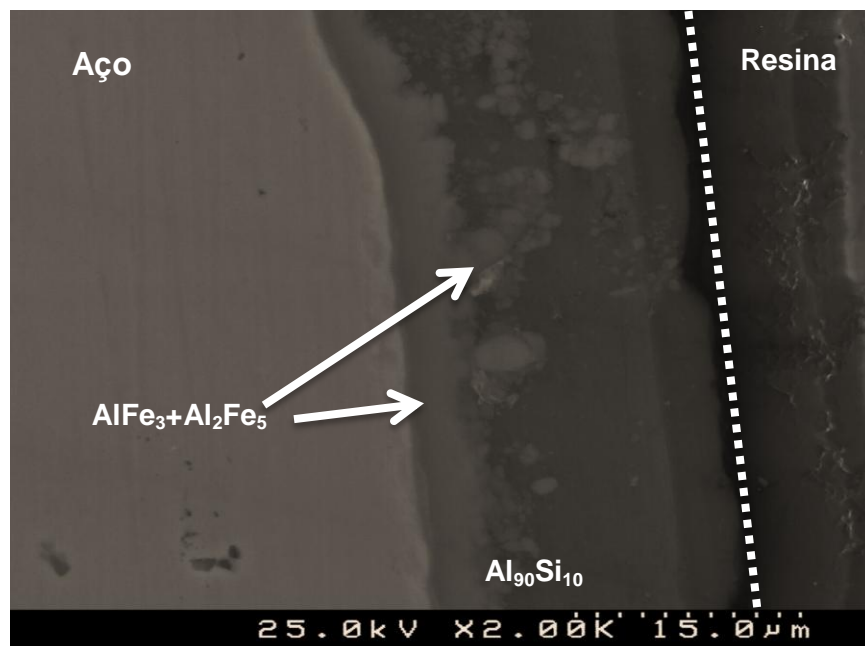


Figura 43 - Imagem micrográfica de SEM da superfície de corte de Alusi

4.6. Microscopia de Varrimento de Força Atômica por Sonda de Kelvin

Na figura 44 apresenta-se um mapa com estas diferenças de potencial, pode-se observar um mapa topográfico com respetiva leitura de potencial de Volta na zona de grão da amostra. De salientar que o mapa de potencial de Volta apresenta duas zonas com potenciais distintos, a zona mais escura, ou seja de potencial mais negativo e outras mais claras que potencial mais nobre, que apresentam uma diferença de aproximadamente 0,2V. Apesar não ter sido possível obter confirmação visual por SEM/EDS, o aspeto topográfico indica que a saliência observada corresponde a uma agulha de Al-Si-Fe.

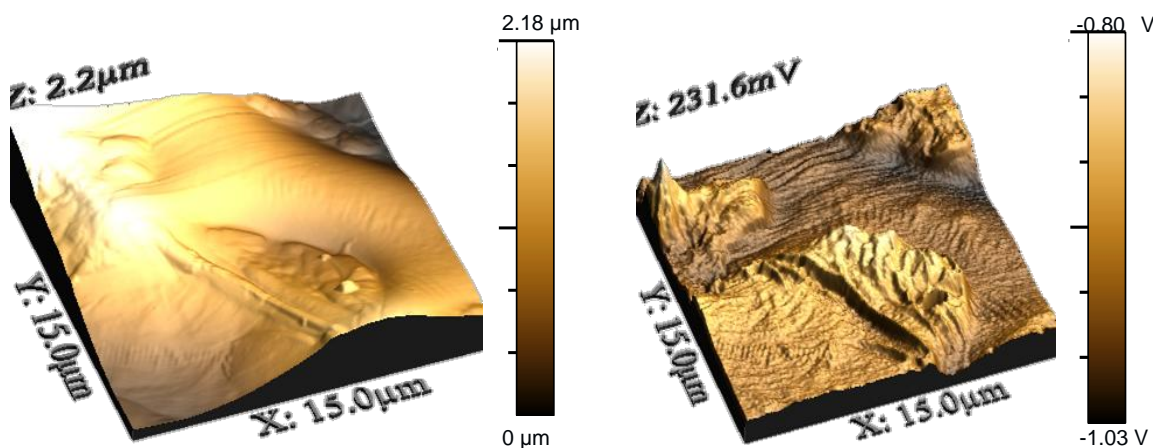


Figura 44 – Mapa topográfico (esquerda) e mapa de potencial de Volta (direita) do grão

A matriz de Alusi (figura 45) apresenta uma superfície com potencial em redor de valor médio de -625mV. Comparando este valor com o potencial do grão verificam-se diferenças de 200-400mV entre o grão e a matriz. Em solução estas diferenças conduzem a criação de pares galvânicos à superfície e permitem explicar a instabilidade observada no OCP da amostra de Alusi. Como a diferença é pequena, as reações de oxidação ou redução, não são permanentes num determinado local, havendo alteração dos cátodos e ânodos à superfície. Existe uma corrosão deslocalizada pela superfície, durante as primeiras horas de imersão, tal como pode ser observado nos ensaios de SVET (figura 33).

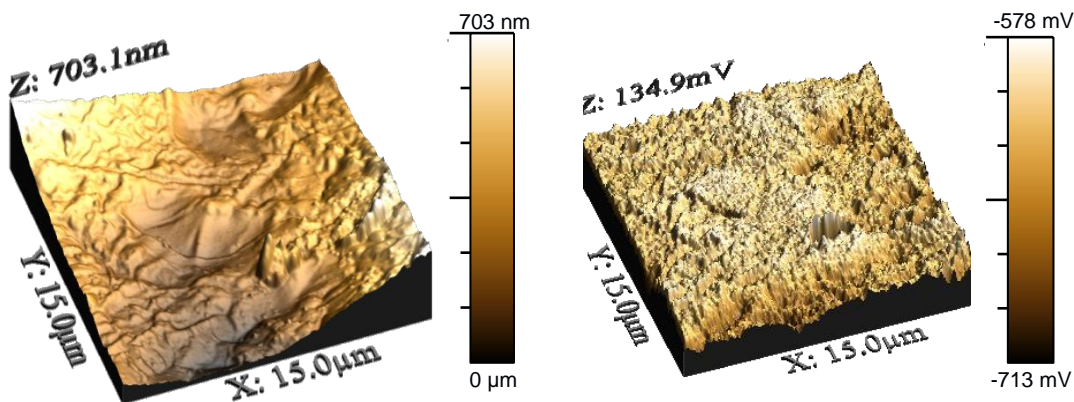


Figura 45 – Mapa topográfico (esquerda) e mapa de potencial de Volta (direita) da matriz

A figura 46 é composta por três mapas realizados sequencialmente numa secção de corte do Alusi, indo desde a resina de montagem, passando pela liga $\text{Al}_{90}\text{Si}_{10}$, até aço do Alusi. Como se pode ver não existem zonas distintas de potencial ao longo do revestimento, unicamente na interfase revestimento/aço é possível visualizar um patamar de potencial. Este patamar, permite validar, mais uma vez, a capacidade de proteção catódica oferecida por este revestimento, uma vez que a zona de potencial mais nobre corresponde ao aço, onde ocorrerá a redução, o revestimento é consumido pela reação de oxidação do alumínio.

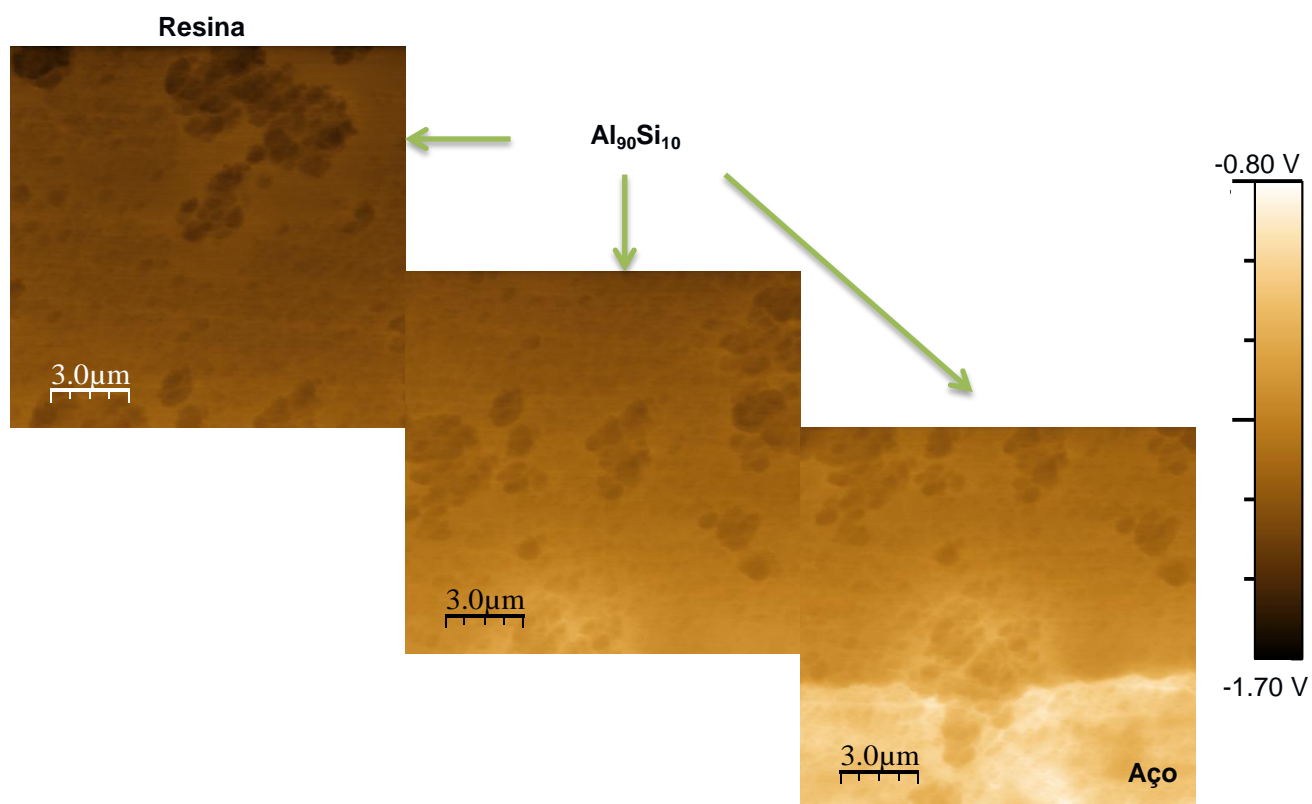


Figura 46 – mapas de potencial de Volta da interfase resina/revestimento (esquerda), revestimento (centro) e interfase revestimento/aço (direita)

A figura 47 mostra mais claramente a variação do potencial desde o Alusi até ao aço. O gráfico apresenta o potencial medido no decorrer da seta traçada no mapa de potencial de Volta. Desta forma, consegue-se evidenciar o patamar de potencial observado no mapa de potencial e estabelecer a sua relação com a composição, onde τ corresponde à camada de interfase entre o aço e $\text{Al}_{90}\text{Si}_{10}$, composta por FeAl_3 e Fe_2Al_5 .

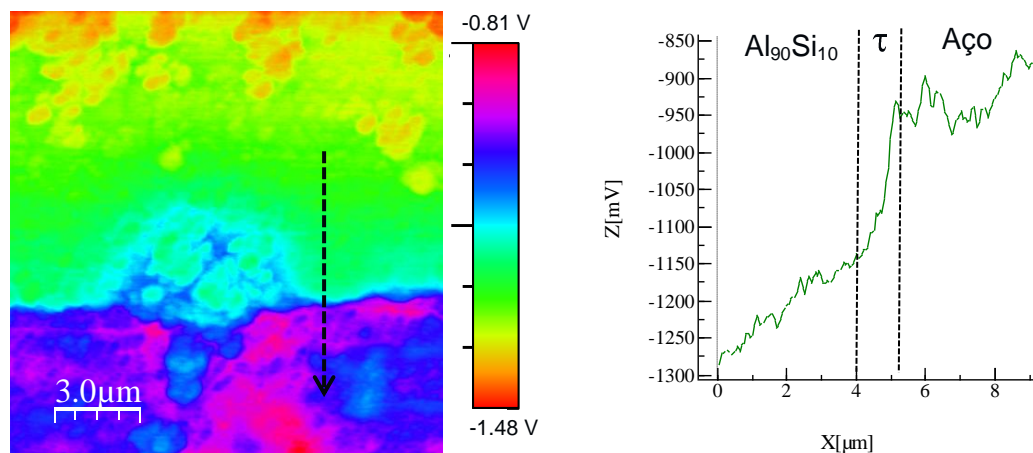


Figura 47 – Mapa de potencial de Volta da interfase revestimento/aço (esquerda) e leitura dos valores de potencial correspondentes à seta (direita).

Os resultados obtidos mostram que o Alusi sofre ataque por picada meta-estável, acabando por haver nucleação do ataque. A instabilidade observada está relacionada com o ataque de corrosão à superfície, causados pelas diferenças de potencial à superfície. Também se pode concluir que a presença da camada de óxido à superfície não constitui uma barreira eficiente para proteção anticorrosiva. De salientar que o Alusi oferece proteção catódica ao aço mesmo quando a área exposta de aço é 20 vezes superior como no caso das secções de corte.

5. Conclusões

Neste trabalho estudou-se a corrosão do aço revestido com a liga $\text{Al}_{90}\text{Si}_{10}$ usando técnicas eletroquímicas. As técnicas utilizadas revelaram-se adequadas uma vez que permitiram caraterizar os processos corrosivos do aço e da liga isolados, assim como situações onde ambos estão eletricamente ligados.

Os resultados obtidos permitem prever o comportamento anticorrosivo do material Alusi quando exposto em condições ambientais comuns, como são a corrosão atmosférica e a imersão em meios salinos (simulado com NaCl 1%).

A liga apresenta uma velocidade de corrosão de $3.13 \mu\text{Acm}^{-2}$, enquanto que, o aço nas mesmas condições apresenta uma velocidade de corrosão de $23.1 \mu\text{Acm}^{-2}$. A corrosão do Alusi corresponde a corrosão localizada por picada enquanto que o aço inicialmente localizada, evoluindo rapidamente para generalizada.

Pode-se concluir com este trabalho que o Alusi em condições de temperatura ambiente apresenta reduzida velocidade de corrosão, mesmo quando imerso numa solução agressiva (NaCl 1%) e quando o aço fica exposto, o revestimento metálico protege-o galvanicamente da corrosão.

6. Limitações e trabalho futuro

Nesta secção são apresentadas algumas das limitações deste estudo, bem como, possibilidades para a continuação deste estudo.

É necessário referir que estes testes descrevem o comportamento da corrosão em solução e não em condições atmosféricas. Todavia, este estudo apresenta uma aproximação válida para o teste de corrosão deste material, uma vez que, a corrosão atmosférica ocorre principalmente nos casos de filmes de humidade à superfície. Contudo, conseguiu-se uma aproximação aos casos de ambiente atmosférico através do SKPFM.

Para continuação deste trabalho seria de interesse repetir as medições de OCP e voltametrias de varrimento linear variando os tempos de imersão. Também repetiria os ensaios de EIS aumentando também os tempos de imersão.

Como técnicas complementares à SVET, seria de interesse utilizar técnicas micro-potenciométricas e micro-amperométrica de forma a fazer a especiação química^[20,39].

Também seria de interesse aplicar testes de corrosão acelerada como as técnicas de nevoeiro salino e câmaras de humidade com o intuito de simular as condições atmosféricas.

7. Referências bibliográficas

1. ASM International Handbook; “volume 13 – Corrosion” da 9ª Edição de “Metals Handbook”, ASM International, USA, 1992
2. Shreir, L.L.; “Corrosion Volume 1 Metal/Environment Reactions”, Butterworth-Heinemann, Oxford, 3ª edição, 2000
3. Bardal, Einar; “Corrosion and Protection”; Springer, USA, 2004
4. Schweitzer, Philip A.; “Fundamentals of corrosion : mechanisms, causes, and preventative methods”; CRC Press, USA, 2010
5. Ahamd, Zaki; “Principles of corrosion engineering and corrosion control”, Elsevier Science & Technology Books, USA, 2006
6. Elsevier; “Shreir’s Corrosion volume 1”; Elsevier; Espanha, 2010
7. <http://www.nace.org/Corrosion-101/> consultado a 15/12/2011
8. Pure & Applied Chemistry; Vol 61, Nº 19, 1989
9. <http://www.nace.org/> consultado a 09/09/2012
10. <http://www.efc.be/Pages/default.aspx> consultado a 09/09/2012
11. Cicek, Volkan; Al-Numan, Bayan; “Corrosion chemistry”; Scrivener & Wiley, USA, 2011
12. <http://www.corrosion-doctors.org/> consultado a 03/08/2012
13. Bard, Allen J.; Faulkner, Larry R.; “Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications”; John Wiley & Sons, Inc.; USA, 2001
14. http://www.arcelormittal.com/automotive/saturnus/sheets/catalogue.pl?id_sheet=S&header=&language=EN consultado a 15/03/2012
15. http://www.arcelormittal.com/automotive/saturnus/sheets/catalogue.pl?id_sheet=T&header=&language=EN consultado a 15/03/2012
16. Wang, Jospeh; “Analytical Electrochemistry”; Wiley-VCH, 2ª edição, USA, 2000
17. Gamry instruments, Applications notes “Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy”
18. Barsoukov, Evgenij; Macdonald, J. Ross; “Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications”; Wiley-Interscience, USA, 2005
19. G. Brugg, J. Sluyters, J. Electroanal. Chem. 176 (1984) 275, citado em: Costa, Renata; Figueiredo, Marta; Pereira, Carlos M.; Silva, Fernando; Electrochimica Acta, Vol 55, 8916–8920, 2010

20. Bastos, A.C.; Simões, A.M.; Ferreira, M.G.; Corrosão e Proteção de Materiais, Vol. 23; Nº 2, 2004
21. Bastos, A.C.; Karavai, O.V.; Lamaka, S.V.; Zheludkevich, M.L.; Ferreira, M.G.; Corrosão e Proteção de Materiais, Vol. 28; Nº 2, 2009
22. Rossi, Stefano; Fedel, Michele; Deflorian, Flavio; Vadiño, Maria del Carmen; C.R. Chimie, Vol 11, 984-994, 2008
23. Foley, R.T.; National Association of Corrosion Engineers, Vol 41, Nº 5, 277-286, 1986
24. Jacobs, H.O.; Leuchtmann, P.; Homan, O.J.; Stemmer, A.; Journal of Applied Physics, Vol 84, Nº 3, 1168-1173, 1998
25. Jacobs, H.O.; Knapp, H.F.; Leuchtmann, P.; Review of Scientific Instruments, Vol 70, Nº 3, 1756-1760, 1999
26. Nonnenmacher, M.; O'Boyle, M.P.; Wickramasinghe, H.K.; Applied Physics Letters; Vol 58, Nº 25, 2921-2923, 1991
27. Rohwerder, Michael; Turcu, Florin; Electrochimica Acta, Vol 53, 290-299, 2007
28. Wapner, K.; Schuenberger, B.; Stratmann, M.; Grundmeier, G.; Journal of Electrochemical Society, Vol 152, Nº 3, E114-E122, 2005
29. de Wit, J.H.W.; Electrochimica Acta, Vol 49, 2841-2850, 2004
30. <http://www4.nau.edu/microanalysis/Microprobe-SEM/Instrumentation.html> consultado a 12/09/2012
31. http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html consultado a 12/09/2012
32. <http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm> consultado a 12/09/2012
33. <http://rsbweb.nih.gov/ij/>
34. Isaacs, H.S.; Scheffey, C; Huang, Ruoshuang; ECS Transactions, Vol 11, Nº 22, 1-12, 2008
35. Yasakau, K.A.; Zheludkevich, M.L.; Karavai, O.V.; M.G.S. Ferreira; Progress in Organic Coatings, Vol 63, 352-361, 2008
36. Varma, P.C.; Cassidy, J.; Oubaha, M.; McDonagh, C.; Colreavy, J.; Duffy, B.; ECS Transactions, Vol 24, Nº 1, 231-246, 2010
37. Iliev, G.O.; Scully, J.R.; Corrosion, Vol 57, Nº 2, 2001
38. <http://www.scribner.com/zplot-and-zview-for-windows.html>
39. Bastos, A.C.; Karavai, O.V.; Zheludkevich, M.L.; Yasakau, K.A.; Ferreira, M.G.S.; Electroanalysis, Vol 22, Nº 17-18, 2009-2016, 2010